

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
Departamento de Metalurgia



TESIS DOCTORAL

**Estructura y mineralogénesis de minerales sulfurados de
interés metalúrgico : Mena de Chovar (Castellón)**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

José María Gómez de Salazar y Caso de los Cobos

Madrid, 2015

TP
1983
180

José Gómez de Salazar y Caso de los Cobos



v. 03-041222 7

ESTRUCTURA Y MINERALOGENESIS DE MINERALES SULFURADOS DE INTERES
METALURGICO: MENA DE CHOVAR (CASTELLON)

Departamento de Metalurgia
Facultad de Ciencias Químicas
Universidad Complutense de Madrid
1983



BIBLIOTECA

Colección Tesis Doctorales. Nº 180/83

© José Gómez de Salazar y Caso de los Cobos
Edita e imprime la Editorial de la Universidad
Complutense de Madrid. Servicio de Reprografía
Noviciado, 3 Madrid-8
Madrid, 1983
Xerox 9200 XB 480
Depósito Legal: M-24892-1983

JOSE M^a GOMEZ DE SALAZAR Y CASO DE LOS COBOS

ESTRUCTURA Y MINERALOGENESIS DE MINERALES SULFURADOS
DE INTERES METALURGICO: MENA DE CHOVAR (CASTELLON)

TOMO

I

Director: Prof. Dr. D. Felipe A. Calvo

Departamento de Metalurgia
Facultad de Ciencias Químicas
Universidad Complutense de Madrid

Madrid, junio de 1.982

ESTRUCTURA Y MINERALOGENESIS
DE MINERALES SULFURADOS DE
INTERES METALURGICO: MENA DE
CHOVAR (CASTELLON)

I

MEMORIA PRESENTADA POR JOSE
M^a GOMEZ DE SALAZAR Y CASO
DE LOS COBOS PARA ASPIRAR
AL GRADO DE DOCTOR EN CIENCI
CIAS QUIMICAS.

MADRID, JUNIO DE 1.982

Nada de lo que hoy nos asombra se pudiera haber realizado, ni en metalurgia ni en otra técnica, sin el concurso equilibrado de las ciencias y técnicas más diversas, manejadas por hombres que, aunque de formación distinta, crecen en una sociedad que les exige, sobre todo, como contribución al bien común, eficacia. El hombre aislado puede satisfacer sus intereses personales de saber, pero la obra creadora trascendente es, en estos tiempos, el resultado de una coordinación de esfuerzos, de una íntima colaboración.

Felipe A. Calvo.

Entiendo que, las ideas son la fuerza propulsora del trabajo científico y se engendra en el hombre de modo imprevisto, pero sólo en aquel que trabaja permanentemente.

J. M^a Guilemany.

A G R A D E C I M I E N T O

Los resultados obtenidos y reflejados en esta Memoria, han sido realizados en el Departamento de Metalurgia de la Facultad de Ciencias Químicas, bajo la dirección del Prof. Dr. D. Felipe A. Calvo. Al que quisiera reflejar mi sincero agradecimiento por su sabia dirección, valiosos consejos y enseñanzas y por la confianza que en todo momento ha tenido en mí.

Igualmente quisiera agradecer a todas y cada una de las colaboraciones recibidas, entre las que destacamos por su especial importancia a: la de los Comandantes de la Guardia Civil F. Ferrer, J. L. Pardos y B. Zamorano, profesores del Laboratorio Técnico Policial de la Academia Especial por las facilidades dadas para la utilización del Microscopio Electrónico de Barrido (SEM), con el cual se iniciaron los estudios previos del conocimiento de la estructura y composición de la mena de Chóvar; la del Dr. Elices, Director del Departamento de Física de la Escuela Técnica Superior de Ingenieros de Caminos, Canales y Puertos y a sus colaboradores, por permitir realizar el estudio de las muestras de mena obtenida por síntesis en el Microscopio Electrónico de Barrido (SEM) Jeol JSM 35C; al Dr. J. L. Jiménez Seco Profesor de Investigación del CENIM y colaboradores, por las facilidades tenidas en la realización de los análisis espectrográficos por fluorescencia de rayos X; a los Drs. J. Bermúdez Polonio, e I. Ransines por la ayuda y consejos recibidos durante la interpretación de los resultados obtenidos por difracción de rayos X; a las empresas KODAK, y Rank-Xerox por las atenciones recibidas. A Espadán Minero Industrial

S. A., por facilitarme el acceso a sus instalaciones con el fin de extraer el mineral necesario para su estudio. Extiendo mi agradecimiento a los Talleres Electromecánicos del Servicio de Obras e Instalaciones de la Universidad Complutense de Madrid por sus servicios prestados. Mi agradecimiento a todos aquellos Prof. y Drs. de la Facultad de Ciencias Químicas que se han interesado por mis investigaciones.

Quisiera agradecer al Prof. Dr. D. Joaquín Hernández Marín, Vicedirector del Departamento de Metalurgia, y a todos los compañeros que me han prestado su valiosa colaboración y sus oportunas palabras de ánimo en los momentos más difíciles.

Finalmente quisiera extender de forma particular mi profundo agradecimiento al Prof. Dr. D. José ^{M^a} Guilemany Casadamón (actualmente Profesor Agregado de Metalurgia Física de la Universidad Central de Barcelona). Por sus magníficas enseñanzas en el campo de la Microscopía Electrónica de Barrido, por su dedicación de Maestro, su amistad y por los años de convivencia en el Departamento de Metalurgia de Madrid, que siempre los tendré presentes, y serán un ejemplo para mí.

I N D I C E

TOMO I

	<u>Páginas</u>
1. <u>INTRODUCCION</u>	1
2. <u>YACIMIENTO DE CHOVAR (CASTELLON)</u>	7
2.1. <u>Situación geográfica</u>	8
2.2. <u>Antecedentes sobre la geología de la mena</u> <u>de Chóvar</u>	9
2.2.1. Corte estratigráfico del Trías Inferior .	10
2.2.2. Situación estratigráfica del yacimiento de mercurio	10
2.3. <u>Descripción del Yacimiento</u>	11
2.3.1. Labores realizadas en el nivel de areniscas inferiores	12
a) Filón de la <u>Galería Socavón</u>	12
b) Filón de la casa de <u>Miguel Ten</u>	13
c) Filón de <u>Los Hornos</u>	14
d) Filón del <u>Pozo Manuel</u>	14
2.3.2. Labores realizadas en el nivel de areniscas superiores	15
a) <u>Galería Diana</u>	15
2.4. <u>Recogida y selección de muestras representativas</u>	17

2.5. <u>Estado actual de las instalaciones anejas a las explotaciones</u>	18
2.5.1. Instalaciones Mineras	18
2.5.2. Instalaciones Metalúrgicas	18
2.6. <u>Conclusiones parciales</u>	19
3. <u>ESTUDIO DE LA MENA DE CHÓVAR</u>	
3.1. <u>Análisis Químico</u>	
3.1.1. Análisis cualitativo y semicuantitativo por fluorescencia de rayos X	
a) Variables instrumentales	21
b) Resultados obtenidos	21
3.1.2. Difracción de rayos X	
a) Variables instrumentales	23
b) Resultados obtenidos	24
3.2. <u>Macroestructura</u>	
3.2.1. Detalles observables a simple vista en la mena de Chóvar	26
3.3. <u>Microestructura</u>	
3.3.1. Microscopía óptica de luz visible	28
3.3.2. Microradiografía de contacto	32
a) Técnica instrumental y variables experimentales	33
b) Resultados obtenidos	38

3.3.3. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	48
a) Preparación de las muestras y variables instrumentales	48
b) Observación sobre superficie pulida. Identificación por microanálisis de los minerales asociados al cinabrio en la mena de Chóvar (Microanálisis por Espectros de Energías de rayos X (EDS))	49
c) Estudio de la distribución de los minerales en la mena, por imágenes en color de rayos X	61
d) Observación sobre superficies de rotura	67
e) Observación de muestras atacadas químicamente por vía húmeda	79
f) Descomposición pirolítica	82
3.4. <u>Conclusiones parciales (composición y macro-estructura)</u>	85
3.5. <u>Conclusiones parciales (microestructura)</u>	85
4. <u>GENESIS DE LA MENA DE CHÓVAR</u>	
4.1. <u>Antecedentes sobre las ideas genésicas de los yacimientos de mercurio (mineral cinabrio)</u>	89
4.1.1. Hipótesis hidrotermal	89
4.1.2. Hipótesis sedimentaria	124

4.1.3. Impregnación por fase fundida	128
4.1.4. Impregnación por cinabrio en fase vapor .	130
4.2. <u>La recristalización de las argilitas de Chóvar</u> ..	133
4.3. <u>Mineralización de la mena de Chóvar por</u> <u>compuestos de hierro</u>	139
4.3.1. Formación de los compuestos Fe_2O_3 , $\text{Fe}(\text{OH})_3$ y $\text{Fe}(\text{OH})_2$	
a) Transporte del hierro como Fe^{2+} y formación de Fe_2O_3	140
b) Transporte del hierro como Fe^{2+} y formación de $\text{Fe}(\text{OH})_3$	143
c) Formación de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ por hidrólisis de Fe_2O_3 existente en el sedimento ...	144
d) Formación de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ por oxidación atmosférica de los iones Fe^{2+} en el medio acuoso	145
4.3.2. Formación de goetita ($\text{FeO}(\text{OH})$)	145
a) A partir de la deshidratación parcial de $\text{Fe}(\text{OH})_3$	146
b) Por hidratación de Fe_2O_3	146
c) Por oxidación de $\text{Fe}(\text{OH})_2$	146
d) Por deshidratación de geles de $\text{Fe}(\text{OH})_3$	147
4.4. <u>Conclusiones parciales</u>	148

5. <u>ENSAYOS DE SINTESIS DE LA MENA DE CHOVAR POR IMPREG-</u> <u>NACION CON SHg EN FASE VAPOR</u>	
5.1. <u>Introducción</u>	150
5.1.1. Antecedentes	151
5.2. <u>Técnicas instrumentales</u>	
5.2.1. Selección y preparación de muestras	154
5.2.2. Equipos y variables instrumentales	155
a) Ensayos de síntesis mediante ciclos de calentamiento y enfriamiento prolongado	155
b) Ensayos de síntesis mediante ciclos de calentamiento y enfriamiento rápidos	157
5.3. <u>Discusión de los resultados</u>	
5.3.1. Ciclos de calentamiento y enfriamiento prolongados	
a) Observación visual de los depósitos obtenidos	159
b) Estudio mediante SEM de las argilitas remineralizadas por condensación de SHg vapor	162
5.3.2. Ciclos de calentamiento y enfriamiento rápidos	
a) Observación visual de los depósitos obtenidos	165

b) Estudio mediante SEM de las argilitas remineralizadas por condensación de SHg vapor	167
5.3.3. Mecanismos de formación del SHg sólido por condensación de su vapor	173
a) Mecanismo vapor-sólido	173
b) Mecanismo gas-líquido-sólido	175
5.4. <u>Conclusiones parciales</u>	
5.4.1. Ciclos de calentamiento y enfriamiento prolongado	175
5.4.2. Ciclos de calentamiento y enfriamiento rápidos	177
6. <u>CONCLUSIONES GENERALES</u>	
6.1. <u>Estructura de la mena</u>	179
6.2. <u>Mineralogénesis</u>	180
7. <u>PROBLEMATICA PENDIENTE</u>	182
8. <u>APENDICE I</u>	183
9. <u>APENDICE (INDICE SEMANTICO)</u>	196
10. <u>BIBLIOGRAFIA</u>	205

TOMO II

TABLAS Y FIGURAS.

1. INTRODUCCION.

El desarrollo, tanto científico como tecnológico, que ha experimentado la humanidad durante los últimos años, ha producido un insospechado avance en el campo de los materiales y más concretamente en el de los metales y sus aleaciones. Si para las primitivas civilizaciones los metales fueron elementos muy importantes para su desarrollo, para la nuestra son, más que necesarios, indispensables.

El interés del hombre por lo que hoy llamamos Metalurgia Extractiva, ha estado orientado, a lo largo de su historia, hacia el objetivo de obtener los metales y sus aleaciones con las que satisfacer sus crecientes necesidades. La explotación, racional o no, de los minerales naturales, ha conducido a una disminución de los recursos, y a un empobrecimiento de las menas, lo que ha provocado un encarecimiento de las materias primas.

El empobrecimiento gradual de las menas conocidas y explotadas es un hecho irreversible que amenaza con un rápido agotamiento de las actuales reservas mundiales si se cumpliera la predicción de que, en los próximos cincuenta años, la humanidad va a necesitar más metales que a lo largo de sus 8.000 años de historia metalúrgica. De seguir así, a este ritmo de consumo, y no acceder a nuevos yacimientos, en el año 2.000 se habrán agotado las reservas de plata, oro, cobre, plomo, platino, estaño, wolframio, cinc, cobalto, molibdeno, manganeso y níquel (1); elementos esenciales para las aplicaciones técnicas actuales.

Estos hechos tendrían una gran repercusión tanto en el desarrollo de los países económicamente débiles y poco desarrollados, como en la economía mundial, sin menospreciar la estabilidad política. Es decir, repercutirían de forma amplia y general en la ca-

lidad y nivel de vida de la humanidad.

Este alarmante futuro ha inquietado a muchos países, que han tomado la decisión de proteger sus reservas naturales como fuente de riqueza potencial, y están desarrollando una intensa campaña de prospección y exploración en busca de más recursos, no sólo en el subsuelo continental, sino en lechos y fondos marinos. Campaña que, igualmente, alcanza a la revisión de los sistemas de beneficio de los minerales con el fin de mejorar su rendimiento y ampliar sus aplicaciones.

La parte continental que es hoy España, fue particularmente favorecida en su subsuelo con los procesos químico-físicos que condujeron a la formación de los yacimientos o depósitos minerales. Así lo entendieron las civilizaciones anteriores, y, animados por la evidencia, invadieron nuestro actual territorio en distintas épocas de la historia (2). En el siglo XIX la invasión fue de capital extranjero, que se invirtió únicamente con criterios de rentabilidad, lo que provocó que nuestros más acreditados yacimientos quedaran exhaustos. De esta manera, España pasó a ser deficitaria en los elementos metálicos más comunes, en los que hace un siglo era el primer país productor.

Conscientes de esta situación, en el Departamento de Metalurgia de la Universidad Complutense de Madrid se trata de desarrollar un programa de estudio de los minerales sulfurados de interés metalúrgico; en especial, del cinabrio.

La importancia del mercurio para España es evidente, no sólo porque durante muchos años fuimos el primer país productor de este metal en todo el mundo, sino por poseer, hasta la fecha, las

mayores reservas de sus minerales, reservas constituidas por ese singular yacimiento que es Almadén (Ciudad Real) y por la multitud de otros yacimientos, entre ellos el de Chóvar, que se encuentran diseminados por toda nuestra geografía (se tienen referencias de 163 puntos de mineralización de cinabrio) (3).

Puede resultar paradójico investigar sobre un metal cuyo precio descendió en los últimos años a casi una sexta parte de su precio máximo alcanzado en 1.965 (650 dólares/frasco de 34,5Kg) (4) frente a 114 dólares/frasco en 1.976 (5). Hecho que ocurrió mientras otros metales duplicaban, e incluso triplicaban su precio (actualmente la cotización se ha recuperado hasta alcanzar los 445 dólares/frasco).

La campaña que motivó el descenso en su cotización se montó sobre unos hechos recientes y lamentables por sus catastróficas consecuencias, que fueron debidos a fallos humanos. Nos referimos a los episodios de la Bahía de Minamata (Japón) en 1.953, de Irak en 1.965, de Nuevo Méjico (USA) en 1.969, 1.970 y de Irak en 1.971 (6).

Presumiblemente esta campaña antimercurial debió de tener otros intereses, bien sea de las poderosas compañías productoras de fungicidas y plaguicidas en competencia con los derivados mercuriales, establecidas en países que tuvieron que importar prácticamente todo el mercurio con el fin de cubrir sus necesidades. Prueba de que esta depreciación ha sido artificiosa, es que en el día de la fecha, el mercurio se está cotizando otra vez a 460 dólares/frasco (7).

El profesor Goldwater (8) calificó estos hechos como "efecto psicológico del mercurio ambiental". Las reacciones psicológicas ante la falta de información, ante la distorsión y la exageración, han producido más daño que el propio mercurio, y amenazan con pro-

ducir otras perturbaciones sensibilizando con equívocos a la opinión mundial.

Pasado el histerismo inicial, el precio del mercurio y su consumo se han elevado notablemente. Solamente en el año 1.980, el precio del mercurio se duplicó; en efecto, en el año 1.979 (enero) el precio del mercurio era de 205 dólares/frasco(9) y en 1.980 (octubre) el precio ha alcanzado el valor de 445 dólares/frasco(10), todo permite pensar que, muy pronto, su precio puede estar cerca del máximo alcanzado en 1.965. Esta circunstancia puede y debe de animar a la apertura de otras minas españolas además de la de Almadén; Chóvar entre ellas. Estos hechos y aspectos económicos vienen avalados por la circunstancia de que en la URSS, por ejemplo(11), se están en la actualidad haciendo esfuerzos por encontrar en su subsuelo nuevos yacimientos de mercurio.

La escasa respuesta científico-técnica que España tuvo frente a este grave problema, es evidente. Una vez más se puso de manifiesto la falta de una política de investigación coherente, tanto en los aspectos minero-metalúrgicos como en el comercial, al menos en relación con el mercurio.

Como consecuencia de ello, se han sucedido en los últimos años los siguientes acontecimientos:

1. El cierre de todas las minas de mercurio, excepto Almadén.
2. El Hg metal, como se ha dicho, alcanzó en 1.976 su cotización más baja.
3. La URSS, con menas del 0,2% de ley o inferiores, ha pasado a ser, recientemente, el primer país productor del mundo de este metal.

España, al fin, consciente de estos hechos, ha incluido en su Plan Nacional de Abastecimiento de Materias Primas Minerales, como

material prioritario, al mercurio, (Consejo de Ministros de 31 de julio de 1.981) (12).

Todo esto parece confirmar el interés que sigue teniendo el metal mercurio del que, sin haberlo merecido, seguimos teniendo en nuestro subsuelo la mayor concentración de sus minerales.

Defender la aplicación correcta y útil, encontrar la idónea, estudiar nuevas fuentes de aplicación industrial, profundizar en el conocimiento científico del metal y sus derivados, así como el de sus minerales, y de las técnicas apropiadas para su beneficio químico, son los objetivos que debemos acometer y así estar preparados para cualquier eventualidad.

La investigación que se recoge en esta Memoria se ha planteado entendiendo que el beneficio físico-químico óptimo de cualquier mena debe basarse, una vez cumplidos los requisitos económicos, en el profundo conocimiento de la naturaleza y estructura del mineral y de su ganga. La asociación de ambos -la mena- fue consecuencia de un proceso de génesis que sólo está aceptablemente establecido para unos pocos casos, entre los que, desde luego, no se encuentran los minerales sulfurados. Los resultados orientarán hacia los óptimos procesos físico-químicos de separación y concentración del mineral, y hacia los necesarios procesos químicos de beneficio para obtener el metal, o metales, o algunos compuestos de mayor interés, con la máxima rentabilidad en una instalación integral.

Una mena mineral es un todo complejo, resultado de procesos geológicos (geofísicos y geoquímicos) de formación, que actuaron a través del tiempo y en condiciones difíciles de conocer y, por tanto, de reproducir; todo ello acumulado y desarrollado en una gran variedad de direcciones e intensidades.

Por estas razones, al estudiar la mena de Chóvar se recurrió a métodos de observación y estudio que han permitido analizar los minerales con la mayor aproximación, tratando de encontrar, como fosilizados, hechos o evidencias de las posibles condiciones genéticas que los formaron, detectando analogías y diferencias en su estructura y composición, que permiten orientar y desarrollar las técnicas óptimas de su beneficio.

La mena de Chóvar ha sido estudiada mediante diferentes técnicas de observación y análisis convencionales -microscopía óptica, microradiografía de contacto, fluorescencia y difracción de rayos X- que han permitido avanzar en el conocimiento de su estructura. Pero la aplicación de técnicas de observación y análisis no convencionales como la Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y el Microanálisis por Espectros de Energías (EDS), ha permitido profundizar en el conocimiento de la estructura interna de la mena, y la detección de los componentes mayoritarios o no, asociados a la mena, así como su disposición en la misma, todo lo cual ha llevado a proponer un tratamiento para la concentración del mineral, y un proceso físico-químico para su beneficio óptimo.

El conocimiento adquirido con el estudio de la mena de Chóvar ha permitido, asimismo, proponer una hipótesis genética sobre su formación. Hipótesis que ha sido confirmada, por "síntesis" a escala de laboratorio, reproduciendo estructuras análogas a las observadas en la mena natural.

2. YACIMIENTO DE CHÓVAR (CASTELLÓN).

Son escasos los datos históricos existentes sobre las explotaciones mineras de cinabrio en la zona de Castellón. A pesar de ello, por los restos de hornos antiguos y calicatas encontradas, no sería extraño que estas explotaciones mineras hubieran sido ya trabajadas en la época de la colonización árabe (13).

Madoz (14) dice que la zona minera fue explotada en el siglo XIX, por varios propietarios, como se deduce del gran número de concesiones otorgadas por el Estado en esa época. Cavanilles (14) en su obra "Historia Natural, geográfica, población y frutos del reino de Valencia" (1.795-1.797), indica la existencia de minas del mineral de mercurio de gran antigüedad en las zonas de Eslida, Artana y Paviás.

Las explotaciones mineras en Chóvar a principios del siglo XX, empezaron en el año 1.907-1.908 por una compañía minera de Mieres. De forma activa, e ininterrumpida desde 1.920 hasta 1.930, se realizaron trabajos de extracción y de beneficio del mineral (16). Las labores más recientes han sido las realizadas por la Compañía Espadán Minero Industrial, actual propietaria de la concesión minera. Esta Compañía benefició mineral de mercurio durante diez años aproximadamente, hasta la crisis del mercurio, (alrededor del año 1.970) (6), que ocasionó la espectacular baja en la cotización del mercurio y, como consecuencia, el cierre de todas las minas paralelamente explotadas con la de Almadén por aquellas fechas, entre ellas las de Chóvar (Castellón).

2.1. Situación geográfica.

El pueblo de Chóvar se encuentra ubicado en la provincia de Castellón de la Plana, a 50 Km. de la capital por la carretera que une Vall D'Uxó con Segorbe; pasado el pueblo de Alfondeguilla se encuentra la carretera de acceso.

La zona minera de Chóvar está situada prácticamente encima del pueblo, se asciende a la mina a través de una pista forestal que sale del Kilómetro 13,5 de la carretera que une Chóvar con Es-lida.

El pueblecito de Chóvar se encuentra en una de las laderas de la sierra de Espadán, que constituye una robusta alineación orográfica de 30 km. de longitud, con una orientación ESE-WNW. Partiendo de las proximidades de Vall D'Uxó en dirección a la zona norte de Segorbe, Chóvar está entre los picos del Carrascal (861m) y el Barranco de Bellota (649 m) como se puede observar en la figura 1 - marcados C y D- respectivamente.

La sierra de Espadán se eleva en su parte central a 1.039 m. de altura, forma relieves bastante escarpados, es atravesada, únicamente de norte a sur, por dos carreteras: la que une Chóvar con Es-lida y la que une Ahín con Almecijar.

Hidrográficamente, sus aguas se reparten entre los ríos Palancio, en su vertiente meridional, y Seco en la septentrional(14).

La Sierra se encuentra prácticamente deshabitada, poblada de bosques de encinas y alcornoques; a ambas vertientes se sitúan una serie de pequeños pueblos que viven principalmente de la agricultura (olivos, almendros, viñas) y, entiempos pasados, de la explo-

tación minera; son Alfondeguilla, Chóvar, Almodejar y Matet en la vertiente sur, y Artana, Eslida, Alcludia y Villalamur en la vertiente norte.

La demarcación minera se halla situada dentro del término municipal de Chóvar (14) extendiéndose por la rambla del Azuebar, afluente del río Palancio en su margen izquierda. Dicha demarcación tiene una extensión aproximada de 1 Km², delimitado por la intersección de los meridianos y paralelos 3°22'58"-3°23'45" E. y 39°7'39"-39°51'44" N.

El vértice del yacimiento se encuentra a mil doscientos metros en dirección NE. por la carretera que une Chóvar con Eslida. La superficie de la demarcación minera se extiende por el fondo del Barranco de Ajuez, Barranco del Paraíso y de la Fuente Fresca (figura 2). Las aguas de estos cursos confluyen en Chóvar con el Barranco del Carbón, situado 200 m al E.

El relieve de la cuenca minera del Barranco de Ajuez es muy escarpado, elevándose sus cumbres a alturas de 855 m con el pico de Nevera y de 861 m con el Carrascal, situados en la zona noroeste y sur de la demarcación respectivamente, mientras que el fondo del barranco se encuentra a 500 m de altitud.

2.2. Antecedentes sobre la geología de la mena de Chóvar.

Según los datos más sólidamente fundamentados en los escasos estudios geológicos realizados sobre esta zona y particularmente de los cortes esquemáticos realizados por Hahne (14), el IGME (15) y un estudio realizado por Espadán Minero Industrial S.A. en 1.930 (16), puede decirse que la Sierra de Espadán constituye una impor-

tante alineación anticlinal, cuya orientación es ESE-WNW, formada por terrenos del Triásico.

El núcleo principal del anticlinal está constituido por el Trias Inferior, que es muy potente; en los planos norte y sur del mismo aparecen los Trias medio y superior (figura 3).

2.2.1. Corte estratigráfico del Trias Inferior.

El corte estratigráfico permite observar perfectamente el techo de su formación, dado que en el plano norte del anticlinal de Eslida, se puede reconocer la existencia de una sucesión normal y continua entre las diferentes series de areniscas y pizarras arcillosas de la facies germánica del Triásico Inferior (Buntsandstein), las margas y calizas del Muschelkalk. Sin embargo, en su plano sur se observa un contacto anormal, debido a la existencia de un cabalgamiento por falla con el Keuper (figura 4), lo que origina que el techo del Buntsandstein no se pueda prever.

La figura 5 muestra el corte estratigráfico realizado en Chóvar y Eslida, que muestra la siguiente disposición:

TECHO: Muchelkalk.

- 1.- Areniscas de Hornos viejos.
- 2.- Pizarras y argilitas rojas de Nevera (15 m).
- 3.- Areniscas del Castellet (150 m).

YACENTE: Invisible.

2.2.2. Situación estratigráfica del yacimiento de mercurio.

El yacimiento de mercurio de Chóvar se encuentra localizado

principalmente en los tramos de areniscas del Trias Inferior, en su facies germánica (Buntsandstein), siendo éstas las únicas afloraciones que se han encontrado en el sector objeto del presente trabajo.

En relación con la tectónica de la zona, comentaremos que ésta se encuentra situada dentro de la cordillera Ibérica Oriental (15). Su parte más suroriental presenta una fuerte deformación; las fracturas y fallas son los elementos dominantes de la misma.

En las areniscas del Castellet y de Hornos Viejos se presenta una red de diaclasas falladas, siendo su orientación dominante E-O. para las primera y de NE-SW para las segundas. La existencia de diaclasas está, pues, ligada a los esfuerzos tectónicos que formaron la sierra de Espadán, dependiendo en gran manera de las direcciones y buzamientos de las capas (figura 5).

La edad del plegamiento Alpino que dio lugar a la formación de Espadán, según referencias, es de discordancia Post-Herciana.

En cuanto a las diaclasas que atraviesan el Trias, deben de ser en su mayor parte, concomitantes con los esfuerzos orogénicos principales; sin embargo, es posible que las últimas fases post-miocénicas repercutieran sobre la estructura ya existente, y determinasen pequeñas traslaciones a lo largo de los planos de fisuración.

2.3. Descripción del Yacimiento.

La ausencia de labores en estos últimos años ha repercutido de forma considerable en el estado de conservación de las instalaciones, haciéndose casi imposible un estudio detallado.

En la figura 8 se puede observar la distribución y orientación de los filones que afloran en la demarcación minera. El mapa corresponde a los estudios realizados en 1.930, con el fin de poner en marcha nuevas explotaciones, con la construcción de nuevos hornos y parques de mineral que estuvieran en un nivel inferior a la explotación para facilitar el transporte.

Los filones los Asturianos y los Hornos forman parte de la explotación del Pozo Manuel; el filón Anchurón y la Mina Oriental corresponden a las labores de la Galería Diana, que se detallarán más adelante.

Las dos únicas labores que se encontraron en estado de conservación aceptable fueron el Pozo Manuel y la Galería Diana. La entrada al primero es muy peligrosa; en la figura 9 se puede observar una vista parcial de las instalaciones y del cabrestante de la torre de entrada. Las instalaciones de la Galería Diana -en mejor estado- se pueden observar en las figuras 10, 11 y 12.

Las dos labores están situadas principalmente en el nivel de areniscas inferiores (Pozo Manuel) y en el de areniscas superiores (Galería Diana) (figura 7).

2.3.1. Labores realizadas en el nivel de areniscas inferiores.

La información bibliográfica (14) (16), comprobada sobre el terreno, sitúa las labores realizadas en el nivel de areniscas inferiores (Castellet), y son las siguientes:

a) Filón de la Galería Socavón.

Esta Galería se abre en el Barranco de Ajuez a unos 550 m de altitud, tiene una profundidad de 310 m aproximadamente, está orientada WNW-ESE, y atraviesa las capas inclinadas en dirección S-SW. Se aloja en el plano meridional del anticlinal, atacando las areniscas del Castellet muy próximas a su base (detalle figura 5). Las ramas orientadas EW. siguen diaclasas o brechas fraccionadas más o menos mineralizadas; existen otras mineralizaciones sobre diaclasas arrumbadas, pero de menor importancia. Las diaclasas son verticales o inclinadas hacia el sur. El filón del Socavón se corresponde con el denominado del Barranco. La posición exacta del filón se muestra en el figura 8.

b) Filón de la casa de Miguel Ten.

Situado cerca del collado de la cota 682 m, en la cabecera del Barranco del Paraíso. Donde el camino de la Solana de Ajuez cruza la divisoria de aguas entre el Barranco de Ajuez y el de Carbón, existen las labores más antiguas y occidentales de la explotación (14). Este filón era denominado de El Paraíso (E y F) situado cincuenta metros más al este del collado (16). Se aprovechó una falla existente (dirección N.-S.) con un salto de 20 m aproximadamente; esto implica que las areniscas del Castellet se pusieran en contacto con las pizarras rojas de Nevera. Se observan dos brechas de fallas muy cercanas, una oriental de medio metro y la segunda de dos metros de ancho en la parte occidental teniendo ambas una inclinación hacia el oeste.

La mineralización de cinabrio impregna las brechas en las cuarcitas de forma muy diseminada, siendo más intensa en zonas

donde la porosidad de la roca es manifiesta.

c) Filón de Los Hornos.

Se encuentra cercano a los hornos existentes en el alto de la llamada Peña del Agua, sobre el Barranco de Ajuez (figura 6). Se trata de una pequeña falla que pone en contacto dos niveles de areniscas: unas rojas en lajas delgadas y otras blancas más compactas y potentes. La dislocación lleva una orientación N.10°E., siendo de carácter subvertical y ligeramente inclinada hacia el oeste, de dos metros de ancho, y con relleno totalmente milonítico.

En la figura 13 se representan las excavaciones de dos pozos, a unos cien metros de distancia uno del otro, alcanzando ambos 30 y 10 m.

Durante las excavaciones del pozo norte, el filón alcanzó una anchura de 1m, pero a medida que se profundiza, ésta disminuye. La mineralización es escasa a pesar de la anchura del filón. El filón del pozo Sur tiene un espesor menor (30 cm), pero, a diferencia del anterior, se encuentra muy mineralizado.

d) Filón del Pozo Manuel.

Como filón de los Asturianos, filón Principal, o filón del Pozo Manuel se conoce un mismo filón (14) (16).

Este filón se encuentra situado en el cauce y a la derecha, en dirección NE-SE, del Barranco del Hembrar (ver figura 8). Presenta varias excavaciones, en las que podemos distinguir los pozos Nuevo y Antiguo. El pozo maestro o Manuel se encuentra 60 m al es-

te, con una profundidad de 98 metros, abriéndose en él cinco galerías o pisos a 18, 36, 58, 70 y 90 metros de profundidad, casi todas ellas orientadas hacia el sur. Las figuras 14 y 15, muestran a escala 1:1.000, diferentes cortes de las galerías y pozos existentes en este filón. Las observaciones realizadas por otros (16) sobre la mineralización existente, indican que ésta es más rica hacia el sur y al profundizar. Hecho que puede explicarse si se acepta la hipótesis formulada en esta Memoria.

2.3.2. Labores realizadas en el nivel de areniscas superiores.

Este nivel de areniscas de los Hornos Viejos se encuentra muy explotado, existiendo numerosas labores; muchas de ellas son muy antiguas en la demarcación (16).

Aunque las instalaciones no se encontraron en buenas condiciones, se pudieron tomar un número suficiente de muestras.

a) Galería Diana.

La figura 11 muestra el estado de conservación de la entrada a la Galería Diana, en la visita efectuada en 1.978. Se abre (figura 16) a unos 800 metros de altitud, en dirección E. 30°N. Está situada frente al Pozo Manuel, al otro lado del arroyo del Hembrar. De su entrada parte un ramal de unos 23 metros de profundidad y continúa en dirección N.30°W. durante 50 metros aproximadamente, volviendo a recuperar su dirección inicial en otros 30 m. Desde este punto se abre una galería de explotación servida por la Tolva 1. La galería principal se prolonga por espacio de 90 m

aproximadamente, a lo largo de los cuales sufre nuevamente cambios en su orientación; parten de ella galerías secundarias de explotación como se señala en la figura 16. Las figuras 17 y 18 muestran el estado de una de las galerías secundarias y de la pared de donde se tomaron muestras de mineral.

Las capas del filón Diana buzan S-W, primero suavemente (15°); pero, después, algunas dislocaciones que la atraviesan hacen que el buzamiento sea mayor, existiendo algunas inflexiones locales en la orientación. Las zonas mineralizadas suelen presentar una orientación NS-SW, siendo brechas miloníticas bastante anchas, con espesores de hasta un metro.

Por las observaciones realizadas, se ha podido deducir que se explotaron dos bolsadas que contenían mineral muy rico, en los puntos denominados Tolva 1 y Tolva 2. Estas dos bolsadas se pudieron producir por el cruce de varias fallas que originaron un contacto entre diferentes niveles de areniscas.

El filón que corta la Galería Diana es conocido como el Anchurón, (14) (16). La figura 19 muestra una vista de las instalaciones que existen en la zona superior, sobre la cota 819 m (pequeño detalle en la izquierda de la figura 19).

Durante el reconocimiento de la Galería Diana, se observó que la mineralización era poco importante en casi toda la galería, aunque en algunas zonas la extensión era notable. Ello hace suponer que la cantidad de estéril que tendría que moverse durante la explotación sería muy importante.

En la figura 20 se representa un corte vertical de las zonas detalladas anteriormente, pudiéndose observar galerías, filones

y pozos.

2.4. Recogida y selección de muestras representativas.

La exploración de las instalaciones, se hizo con el detalle y la atención necesarios para poder recoger muestras que fuesen representativas de todas las zonas existentes en dicha demarcación. Por el mal estado de algunas de las labores e instalaciones, no se pudieron tomar muestras de ellas; hubiese sido demasiado peligroso.

La mayoría de las muestras se obtuvieron de la Galería Diana, donde se encontró una mineralización (figura 21) que no concuerda con las observadas por otros (14) (16), donde existen zonas en las que el mineral forma con la roca (arenisca poco litificada) una masa muy deleznable, llegando incluso a producirse pequeños derrumbes al intentar recoger algunas muestras.

En la figura 16 se detalla, sobre el esquema de la Galería Diana, los puntos -marcados con círculos- donde se realizó la toma de muestras que han servido de base para el presente trabajo.

La denominación adoptada para designar las zonas de las cuales se realizó la recogida de muestras es la siguiente:

-Chóvar Diana principal más profundo: (CH_d p + pr).

-Chóvar Diana principal: (CH_d pr).

-Chóvar Diana Tolva 1: (CH_d t1).

-Chóvar Diana Tolva 2: (CH_d t2).

-Chóvar Manuel: (CH_m).

-Chóvar Visigodos: (CH_v).

2.5. Estado actual de las instalaciones anejas a las explotaciones.

A pesar de que en la zona existen restos de hornos, en la actualidad quedan como testigos de la explotación el horno de tostación, las cámaras de condensación y el parque de mineral de Espadán Minera Industrial; todas ellas instalaciones anejas a la Galería Diana y al Pozo Manuel.

2.5.1. Instalaciones Mineras.

Como se ha dicho, estas dos labores se encontraron en un estado de conservación aceptable, aunque las instalaciones anejas al Pozo Manuel están más deterioradas.

Las instalaciones de la Galería Diana (caseta de compresores, transformador, caseta de vestuario, comedor y oficina se encuentran en mejores condiciones que las demás (figuras 11 y 12).

Prácticamente no hay nada aprovechable si se pensara en volver a poner en explotación este yacimiento.

2.5.2. Instalaciones Metalúrgicas.

Estas instalaciones se encuentran en el lugar conocido como Peña del Agua, en el Barranco de Ajuez; la figura 6 muestra una vista panorámica del Barranco y de las instalaciones citadas. El estado de conservación no es muy bueno; las guardan dos antiguos empleados de la Compañía propietaria. La meteorización, el sotobosque, los curiosos y los excursionistas son los principales agentes destructores de las mismas.

El parque de mineral se encuentra situado en la ladera derecha de los hornos; su capacidad es de 300 toneladas, aproximadamente. Se encuentra dividido en dos zonas, el parque de mineral propiamente dicho y la zona de trituración y preparación del mineral. El estado del parque en 1.978 puede apreciarse en la fotografía de la figura 22.

El horno de tratamiento del mineral es del tipo vertical. Utilizaba quemadores de Fuel-Oil. Su capacidad de tratamiento era de 5 Tm/día, con rendimientos de producción del 45%. Las figuras 23 y 24 muestran dos perspectivas del horno y la tolva de carga.

La figura 25 es una fotografía de la salida de humos; se encuentra retirada de la zona de trabajo, para alejar el peligro de contaminación por mercurio en forma de aerosol. Con el propósito de reducir la formación de hollines, se había instalado un ciclón entre el horno y las cámaras de condensación (figuras 26 y 27).

Las cámaras de condensación son del tipo de laberinto, donde se producía la condensación gradual del mercurio; la figura 28 muestra un detalle de estas cámaras. En la figura 29 se puede observar el ciclón, las cámaras de condensación y la pista de llenado de frascos (parte izquierda de la fotografía).

2.6. Conclusiones parciales.

- 1.- La demarcación minera forma parte del Trias Inferior, en su facies germánica (Buntsandstein), formada por areniscas y arcillas (argilitas y lutitas) que suelen confundirse, en ocasiones, con cuarcitas rojas.
- 2.- El yacimiento se encuentra situado dentro del anticlinal que

forma la Sierra del Espadán.

- 3.- La mineralización afecta a brechas de diaclasa, diaclasas arrumbadas, y a la propia roca porosa.
- 4.- Las referencias parecen coincidir en una mayor riqueza del yacimiento a medida que se profundiza, sobre todo en los puntos de confluencia de los filones Asturianos y Anchurón.
- 5.- Convendría realizar una campaña de exploración, mediante una malla de sondeos, con el fin de localizar y delimitar la masa principal origen del yacimiento; hay motivos para pensar que lo que se ha beneficiado pudiera ser una manifestación extrema del verdadero yacimiento.

3. ESTUDIO DE LA MENA DE CHOVAR.

3.1. Análisis Químico.

3.1.1. Análisis cualitativo y semicuantitativo por fluorescencia de rayos X.

a) Variables instrumentales.

Los análisis se efectuaron sobre muestras de diferentes zonas mineralizadas del yacimiento de Chóvar, con un espectrómetro de fluorescencia de rayos X Philips mod. PW 1.410.

Las condiciones de trabajo, empleando tubo de Cromo y filtro de Aluminio, han sido:

Elementos pesados: V= 60 KV; I= 40 mA; cristal analizador de FLi (200); contador de centelleo.

Elementos ligeros: V= 60 KV; I= 40 mA; cristal analizador de PET; contador de flujo gaseoso.

Las muestras se prepararon de acuerdo con las características del aparato (55 segundos de prensado a 40 Kg/cm^2). Se eligió como soporte del mineral, ácido bórico, ya que las líneas de emisión características de dicho ácido, no interfieren con las líneas características de los posibles elementos existentes en la mena de Chóvar (17).

Los análisis se programaron para realizar una determinación semicuantitativa de todos los elementos; así se clasificaron en elementos mayoritarios y elementos traza.

b) Resultados obtenidos.

Los resultados obtenidos se representan en las Tablas:

I (Galería Diana); II (Pozo Manuel); III (zona Visigodos).

Espectrográficamente se han encontrado los siguientes elementos: Al, Si, S, Cl, K, Ca como elementos ligeros; y Ti, Mn, Fe, Cu, As, Sr, Zr, Sb, Ba, Hg como elementos pesados.

Aunque hay una notable uniformidad en la composición, sobre todo respecto a los elementos Al, Si, S, K, Ca, Ti, Fe, Cu, Sr, Ba y Hg, se observó que no todas las muestras analizadas contenían Cl, Mn y As, siendo las muestras de Manuel (Tabla II) las que en mayor número contenían estos tres elementos. Este hecho coincide con detalles observados a simple vista en las muestras de la mena y que se comentarán al hablar de la macroestructura del mineral.

Otro hecho puesto de manifiesto por el análisis espectroquímico es la asociación de los elementos Mn y Ba en las muestras analizadas de Manuel y Visigodos. Este detalle se tuvo presente cuando se estudiaron los minerales asociados al sulfuro del mercurio en la mena de Chóvar, mediante la técnica de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).

Con el fin de completar el análisis espectrográfico se realizó uno semicuantitativo global referido al cinabrio y a los compuestos con él asociados. La figura 30 es un histograma, en el que están representados números atómicos (Z) frente a cuentas por segundo (C/s); es el resultado semicuantitativo del contenido de los diferentes elementos en la mena de Chóvar. Como se puede observar, los elementos mayoritarios son Al, Si, K, Ca, Ti, Ba, S, Hg; los minoritarios Fe, Sr y Sb; y los elementos traza Cl, Mn, Cu, As y Zr.

Comparando los resultados obtenidos en el análisis cualitativo y semicuantitativo de las muestras CH_d t1, CH_d t2, CH_d t3, CH_d t4 y CH_v 11, con el histograma global, observamos que elementos como el Fe, que resulta ser minoritario en la estimación global, no lo es en aquellas muestras. Este hecho, aparentemente contradictorio, se explica al observar las muestras analizadas, en las que aparecen vetas mineralizadas con una sustancia pardo amarillenta muy rica en hierro, cuyo micro análisis químico (18) y por difracción de rayos X, la identifica como óxidos e hidróxidos de hierro; es decir, los minerales goetita y hematites. En las muestras restantes donde no se observan estos compuestos, el hierro encontrado proviene, bien de los iones Fe^{3+} y Fe^{2+} presentes en los silicoaluminatos o de los óxidos de hierro que, muy diseminados, se situaron en los espacios intercristalinos del cuarzo, y que, por encontrarse en cantidades muy pequeñas en la masa global de la mena, no se detectan como tales compuestos.

3.1.2. Difracción de rayos X.

a) Variables instrumentales.

El análisis por difracción de rayos X ha permitido identificar los minerales y compuestos mayoritarios presentes en la mena de Chóvar, cuyos elementos habían sido revelados por fluorescencia de rayos X.

Los análisis por difracción de rayos X se realizaron por el método del polvo (Debye--Sherrer) (19). Las muestras se pulverizaron en un mortero de ágata hasta un tamaño aproximado de 40 micró-

metros.

Los diagramas Debye se obtuvieron con un difractómetro Picker, en las siguientes condiciones: Anticátodo de Cobre; radiación K_{α} ; filtro de níquel; $V = 40$ KV; $I = 10$ mA; tiempo mínimo de exposición, 4 horas.

b) Resultados obtenidos.

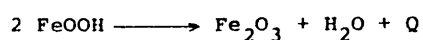
Para la interpretación de los resultados se utilizaron las fichas A.S.T.M. (20) (21). En todas las Tablas se ha consignado la precisión de los resultados por Δd , admitiéndose en los métodos actuales de trabajo una precisión de la primera cifra decimal en los espaciados grandes, y de la segunda en los espaciados pequeños.

Las Tablas IV a XXXIV muestran los resultados obtenidos en el análisis de las muestras. Queda abierto este tema para profundizar más en él, pensando en otros minerales de la mena de Chóvar que no hayan podido ser detectados en el transcurso de estos ensayos.

Los resultados se han resumido en la Tabla XXXVII en la que se pone de manifiesto que la mena de Chóvar no presenta una gran variedad de minerales o compuestos mayoritarios, siendo dos, principalmente, los que forman la gran masa del yacimiento: el cuarzo como ganga y el cinabrio como mineral económicamente rentable. No fue fácil la interpretación de algunas líneas, sobre todo a ángulos pequeños; su interpretación se ha dejado para más adelante, con objeto de reunir más datos que puedan aclarar la naturaleza de los minerales y compuestos presentes; lo hasta ahora averiguado orienta hacia un silicoaluminato. Igualmente, en algunas muestras se detectó, localmente concentrada, calcita.

Analizado por técnicas microquímicas (18) un producto de color pardo-amarillento que se observó en algunas muestras de CH_d t1, se comprobó que se trataba de un compuesto muy rico en hierro, como ya se comentó. Operando bajo lupa binocular se habían separado dos fracciones: una completamente exenta de cinabrio y cuarzo, y la otra de pequeños cristallitos de estos minerales. Ambas fracciones fueron tratadas con agua regia, y lavado el residuo repetidas veces con agua destilada (22) (23). Después de lavados, se secaron al aire, y se les dio un último lavado en alcohol absoluto secando por fin en estufa a 30 °C durante 24 horas. Las muestras así tratadas se pulverizaron en un mortero de ágata hasta un tamaño aproximado de 40 micrómetros, para ser analizados en un difractómetro Philips, en las siguientes condiciones: Anticátodo de hierro; radiación K_α; filtro de manganeso; V= 30 KV; I= 10 mA; velocidad de goniómetro 2°/mm; cte. de tiempo igual a 2.

Los difractogramas se interpretaron de acuerdo con las normas A.S.T.M.; en las Tablas XXXV y XXXVI se han recogido los datos obtenidos, así como los valores de Δd correspondientes. El producto analizado está formado por dos minerales distintos, aunque comunes en cuanto al contenido en catión metálico; se tratan de goetita Fe(OOH)_α (sistema ortorrómbico) y de hematites Fe₂O_{3α} (romboédrico). La bibliografía consultada indicó que entre estos dos minerales existe la siguiente relación genésica:



$$Q = \Delta H = +4,65 \text{ kcal/mol}$$

El fenómeno representado en la figura 31 muestra que la deshidratación tiene lugar con absorción de calor (24) (25) (26), comenzando la transformación a 350°C y finalizando a 510°C.

No se detectaron con esta técnica los compuestos baritina, óxido de titanio (Rutilo), óxido de manganeso (Pirolusita), y silico-aluminatos, pero sí lo fueron por SEM, EDS (3.3.3.b)). Este hecho debe ser interpretado como consecuencia de que, o bien se trata de compuestos muy minoritarios frente a la gran masa del yacimiento, o bien es una limitación de la propia técnica, por los altos coeficientes de absorción que presentan el mercurio y el hierro (27) frente a la radiación X.

3.2. Macroestructura.

3.2.1. Detalles observables a simple vista en la mena de Chóvar.

Por simple observación directa puede apreciarse que el cinabrio aparece dispuesto sobre la roca -formada por argilitas, lutitas y cuarcitas- y sobre un producto pardo-amarillento o marrón oscuro, que es una mezcla de los óxidos y oxihidróxidos de hierro (hematites y goetita).

El cinabrio mineralizante se dispone de alguna de las siguientes formas (28) (29) (30):

- a) Masas de cinabrio sobre masa silícea.
- b) Cinabrio en vetas.
- c) Cinabrio pulverulento -microcristalino- depositado tanto sobre los cristales de sílice como sobre los óxidos y

oxhidróxidos de hierro.

d) Cinabrio sobre el constituyente pardo amarillento.

Las masas más compactas del cinabrio quedan al descubierto como consecuencia de roturas que afectan a partes densamente mineralizadas (figuras 32 y 33), que suelen ser oquedades, grietas y fisuras.

La gran diferencia de dureza existente entre el cinabrio ($H= 2,5$ en la escala de Mohs) y el cuarzo ($H= 7$) (31), y la falta de cohesión entre ganga y mineral, facilita la rotura por las discontinuidades mineralizadas (figura 34). Ambos hechos justifican que la rotura sea por el contacto cinabrio-roca encajante (figura 35).

Las figuras 36 y 37 se tomaron de dos superficies de rotura que se corresponden; muestran masas de cinabrio sobre el constituyente pardo amarillento (goetita y hematites). En la figura 38 se puede observar cómo el cinabrio se encuentra recubriendo esos compuestos sin que exhiba ningún tipo de coherencia. Las formas del cinabrio son variadas; por su carácter pulverulento, deleznable, no es posible distinguir su textura por simple observación visual.

En las figuras 39, 40 y 41 puede apreciarse cómo el cinabrio que mineraliza los huecos existentes en la roca, también se deposita sobre goetita-hematites. En la figura 42 se observa, con mayor detalle, cómo el cinabrio mineraliza la interfaz cuarcita-argilita. En las figuras 43, 44, 45 y 46 el cinabrio aparece en pequeñas masas dispersas sobre la base cuarcítica o sobre los compuestos oxidados de hierro.

La figura 47 muestra una textura típica de color negro, que

interpretamos como de un mineral rico en manganeso, tal como la pirolusita (MnO_2) (32). Este mineral se encuentra asociado al cinabrio en determinados puntos de la explotación. En la figura 48 se distingue, además del mineral pirolusita, un cinabrio muy diseminado sobre la roca base, tanto en la interfaces cuarzo-óxidos de hierro (marcados A y B respectivamente), como sobre el mineral pirolusita (zona marcada con un círculo); véase en la figura 49 un detalle de la zona anteriormente descrita.

3.3. Microestructura.

3.3.1. Microscopía óptica de luz visible.

Estudiados los aspectos geológicos, macroestructurales y de composición, se prepararon muestras con superficies pulidas, para estudiarlas por técnicas convencionales de observación microscópica con luz visible reflejada tanto en campo claro como oscuro (33). Ello ha permitido distinguir y reconocer no sólo los minerales presentes sino su distribución, tamaño y forma, dentro de la mena.

La preparación de las muestras de la mena de Chóvar ha presentado varios problemas dada su naturaleza y la gran diferencia de dureza entre el cuarzo y el cinabrio (34) (35). La secuencia de operaciones para su preparación ha sido: 1) Corte de la muestra con una cortadora de disco de diamante; 2) desbaste manual en sucesivos papeles abrasivos de grados 400, 500 y 600; 3) pulido de las mismas con pastas de diamante de 6 a 1/4 de micrómetro. La resina utilizada en la embutición de las muestras fue Technovit 4071,

que polimeriza a temperatura ambiente, para evitar la posible alteración de los minerales presentes por efecto de una mayor temperatura.

Las observaciones realizadas han revelado que la roca mineralizada estaba formada por cristales de cuarzo (SiO_2), idiomórficos o no, como constituyente mayoritario. En la figura 50 se puede observar cristales de cuarzo -marcados Q- con pequeñas inclusiones minerales (marcadas Z, R, F); algunas de éstas, resueltas a mayores aumentos, se revelan idiomórficas. En la figura 51 se han recogido uno de estos constituyentes (marcado H) alojado entre cristales de cuarzo. La figura 52 muestra una disposición análoga, donde el constituyente cristalino (marcado H), presumiblemente mineral hematites (Fe_2O_3) $_{\alpha}$ (33), ocupa, como en el caso anterior, espacios intercristalinos de cuarzo. La figura 53 presenta una inclusión (marcada R) en el interior de un cristal de cuarzo. Estudiada su reflectividad se concluye que pudiera tratarse del mineral Rutilo (TiO_2). El constituyente pardo-amarillento situado entre los cristales de cuarzo en la figura 54, se identificó, por difracción de rayos X, como goetita. Otro constituyente de tonalidad blanquecino-amarillenta y textura fibroso-laminar (figura 55, detalle M) parece orientar hacia el mineral muskovita (silico-aluminato de potasio); su análisis químico puntual por EDS (3.3.3.b)) será discutido más adelante.

Los cristales de cinabrio se localizan en cavidades, fisuras, irregularidades y espacios intercristalinos del cuarzo, así como so-

bre la goetita y otros minerales.

En las figuras 56 a y 56 b se pueden observar cómo el cinabrio (C) se dispone entre los cristales de cuarzo (Q); algunos de estos cristales se encontraban en proceso de recristalización. Las figuras 57, 58, 60 y 61 recogen detalles de cristales de cuarzo en cuyo interior aparecen pequeños microlitos (R).

El cinabrio se sitúa, generalmente, entre los cristales de cuarzo, llegando incluso a modelar los contornos de los mismos, como se puede observar en la figura 59 a; el cinabrio aparece alojado en los defectos estructurales de la roca (poros, X). La figura 59 b, detalle de la anterior, muestra alguno de los cristales de cuarzo recubiertos parcialmente por cinabrio.

Un aspecto estructural importante al que ya se ha aludido y que no se observó en otras mineralizaciones estudiadas (Almadén-Tarna, Caunedo y Soterraña (36) (37) (38)), es que en la mena de Chóvar el cinabrio aparece en agregados deleznales, que se disgregan en forma pulverulenta (figura 62 a y b).

Observadas las muestras en campo oscuro, se puso de manifiesto la porosidad de la roca mineralizada, como agregado no consolidado de los detritus cuarcíticos, depositados en algún fondo marino.

En la figura 63 pueden observarse agregados de pequeños cristales de cinabrio recubriendo parcialmente los cristales idiomórficos de cuarzo. Alguno de estos cristales presentan en su interior inclusiones minerales (figura 64). Cristales de cuarzo maclados (Q) y con "escalones" de crecimiento (Z) pueden observarse en la figura 65. Estos detalles pueden apreciarse con mayor claridad y asociados en la figura 66; en ella, un cristal de cuarzo (A) se encuentra ma-

clado con otro (B) que presenta un escalón de crecimiento en una de sus caras. El carácter deleznable y pulverulento del cinabrio, que recubre parcialmente estos defectos, permite adelantar que esos constituyentes -cuarzo y cinabrio- no son singenéticos, como se había sugerido (3.2.1.).

Han sido observadas zonas donde la roca de cuarzo exhibe a la vez pedazos del mineral (detritus) redondeados, sobre los que nuclean y crecen cristales idiomórficos (figura 67). La explicación de este hecho estructural la dieron los investigadores Mackenzie y Gees (39), al lograr en ambientes naturales, y a temperatura ordinaria, el crecimiento de cristales idiomórficos de cuarzo a partir de detritus en medio acuoso por disolución y recristalización, proceso que tiene lugar en un corto espacio de tiempo (tres años).

Dada la disposición relativa cuarzo-cinabrio, se puede afirmar que la mineralización fue posterior a la recristalización del detritus de cuarzo, por lo que se formaron los cristales idiomórficos de éste.

Identificados los minerales goetita y hematites, era conveniente establecer qué relación genésica pudo existir entre éstos y la roca silícea.

Los agregados de goetita se encuentran en los espacios intercrystalinos de cuarzo, recubriéndolos, aunque de forma no compacta. El estudio de muestras de goetita densamente mineralizadas, revelan un entramado en forma de celosía que recuerda a las formas dendríticas de crecimiento (figura 68). Es una estructura porosa (figura 69) que también fue alcanzada por el cinabrio en su acción mineralizante (figura 70). La figura 71 muestra un cristal de cuarzo

(Q) rodeado de las masas porosas de goetita. La mineralización por cinabrio afectó a ambos minerales -cuarzo y goetita- y hubo de ser, por tanto, posterior a la formación de su agregado.

Por las estructuras reveladas por microscopía óptica, parece que hubo una secuencia de mineralización de las fases mayoritarias asociadas al cinabrio en la mena de Chóvar. Los defectos de consolidación -poros, grietas y fisuras- facilitaron el acceso del fluido mineralizante a constituyentes muy diversos -goetita, pirolusita y psilomelana- que se formaron en su momento, por eso aparecen parcialmente cubiertos de cristallitos de cinabrio.

En la figura 72 puede observarse la secuencia cuarzo-goetita-cinabrio.

3.3.2. Microradiografía de contacto.

Una técnica que ha venido siendo muy utilizada en metalurgia, en el estudio de defectos o fallos de piezas metálicas es la radiografía industrial, que por su naturaleza, es catalogada como técnica de ensayo de control no destructivo. Con los mismos fundamentos teóricos de la radiografía industrial, surgió la técnica de la microradiografía de contacto, que permite obtener información de la estructura interna cuando se aplica al estudio de láminas delgadas (espesor adecuado) de cualquier mena mineral. Si se consideran los diferentes coeficientes de absorción que presentan los distintos minerales existentes en una mena, frente a una radiación X incidente de longitud de onda conocida, se puede obtener en una radiografía contornos de gran contraste, que reflejarán la naturaleza, forma, disposición y distribución relativas de los distintos minerales, así como los defectos estructurales, referido todo ello al

espesor de la muestra (40).

Con esta técnica se estudiaron láminas delgadas de la mena de Chóvar, obteniéndose los resultados que más adelante se comentan.

a) Técnica instrumental y variables experimentales.

La técnica de microradiografía de contacto tiene las siguientes peculiaridades:

- Se estudian muestras preparadas en láminas delgadas.
- La radiación X empleada posee una energía entre 0,01 y 1 Kw.
- Se utilizan placas fotográficas de grano muy fino y alta resolución.
- La muestra y la película fotográfica se encuentran en íntimo contacto con objeto de reducir al mínimo el fenómeno de penumbra.

El esquema general de la técnica está representado en la figura 73. Un haz de rayos X debidamente diafragmado (colimado) y filtrado, con el fin de evitar las radiaciones blandas (de bajo poder de penetración), incide sobre una muestra (lámina delgada) que se encuentra en íntimo contacto con una película fotográfica de alta resolución, que se impresionará más o menos de acuerdo con el espesor de la muestra y los coeficientes de absorción que presentan los minerales de la misma. En la imagen microradiográfica se revelarán, en tonos que van desde el blanco hasta el negro, los detalles estructurales de la misma.

De acuerdo con la Ley de Lambert (41) (42) (43), la intensidad de la radiación, una vez atravesada la muestra, viene dada por la ecuación:

$$I = I^{\circ} \cdot e^{-\mu \cdot t} \quad (I)$$

siendo: I^0 = la intensidad de la radiación X incidente.

μ = coeficiente de absorción.

I = intensidad resultante.

t = espesor de la lámina delgada.

La ecuación (I) sólo puede ser utilizada para muestras homogéneas. En el caso de muestras heterogéneas, como son las muestras de menas minerales, esta ley debe ser modificada:

$$I_i = I^0 \cdot e^{-\mu_i \cdot t_i} \quad (II)$$

$i = 1, 2, 3, \dots, n$ (fases o minerales presentes)

Como consecuencia de ser el coeficiente de absorción lineal a la radiación X dependiente del estado físico o forma química de la materia, deben utilizarse los coeficientes de absorción másicos, μ_m , en vez de los coeficientes lineales, siendo $\mu_m = \rho^{-1} \cdot \mu$ (ρ = densidad en g/cm³), que al ser una propiedad atómica, no depende por lo tanto del estado físico o químico de la materia.

El cálculo de μ_m para un constituyente tal como $A_x B_y$, vendrá dado por:

$$\mu_m = \frac{X \cdot P_A \cdot \mu_A + Y \cdot P_B \cdot \mu_B}{X \cdot P_A + Y \cdot P_B} \quad (III)$$

siendo: x e y = número de átomos participantes en la fórmula.

μ_A, μ_B = coeficientes de absorción lineal de elementos puros.

P_A, P_B = pesos atómicos de elementos puros.

Conocida la composición química cualitativa y semicuantitativa de la mena de Chóvar, se han representado, gráficamente, frente a determinadas longitudes de onda de la radiación X, los coeficientes de absorción de los elementos presentes en esta mena. La figura 74 corresponde a los elementos K, Ca, Hg; la figura 75 a S, Si, Ca, Fe, Hg; la figura 76 a Cu, Mo, Sb, Ba, Hg; y la figura 77 a Al, Ti, Mn y Hg (sobre estas figuras se han marcado la longitud de onda de la radiación K_{α} del Cu).

Conocidos, por difracción de rayos X, los minerales mayoritarios de la mena de Chóvar, y al estar constituidos éstos por dos o más componentes, hubo que calcular sus coeficientes de absorción de acuerdo con la ecuación (III), anteriormente desarrollada.

Los coeficientes de absorción calculados para las longitudes de onda que se especifican, se indican en las figuras 78, 79 y 80, y se expresan en cm^2/g frente a longitudes de onda de la radiación X. La Tabla XXXVIII resume estos cálculos. En la Tabla XXXIX se registran en orden creciente, los coeficientes de absorción de los minerales de la mena de Chóvar frente a la radiación X K_{α} del cobre. El cuarzo, por ejemplo, presenta un coeficiente de absorción de $32,2 \text{ cm}^2/\text{g}$ para la radiación K_{α} del Cu; si se compara con el de otros minerales, éste es el de mayor transparencia a las radiaciones X utilizadas. En el otro extremo, la baritina (SO_4Ba) es la que mayor coeficiente de absorción posee ($211,6 \text{ cm}^2/\text{g}$).

Con esta base teórica, esta técnica se aplicó al estudio de muestras -láminas delgadas- de la mena de Chóvar. Se diseñó y se construyó en acero inoxidable 18/8 una cámara microradiográfica con un espesor de pared de 1,5 mm.

En la figura 81 a puede verse la cámara (B) y el colimador (C) que se encuentra fijado al soporte (A) mediante el tornillo -1-.

Parte A: Soporte de fijación (cola de milano); permite fijar la cámara (B) frente al haz de rayos X (figura 81 a).

Parte B: Es la cámara propiamente dicha; sus dimensiones son:

$$L = 13 \text{ mm} \quad \text{y} \quad \varnothing_{\text{ext.}} = 60 \text{ mm}$$

El orificio central de la cámara (figura 81 b), se sitúa en contacto con el colimador (C); permite el paso de la radiación X a la lámina delgada dispuesta en su interior (B). La lámina delgada se monta sobre un papel negro y un anillo de plomo que evita el paso de radiación difusa al interior. La placa fotográfica se coloca en íntimo contacto con la lámina delgada. La cámara se cierra herméticamente (figura 81 a) con una tapa que está forrada con una plancha de plomo de 2 mm de espesor, suficiente para detener la radiación X no absorbida.

Parte C: Tubo colimador de 58 mm de longitud y 12 mm de diámetro interior; "conduce" los rayos X generados, en un haz paralelo, hasta incidir sobre la lámina delgada.

La selección de las muestras utilizadas en la preparación de láminas delgadas fue muy cuidadosa, con el fin de que fueran lo más representativas posible de la mena; las microradiografías obtenidas a partir de ellas, deberían informar de la estructura en todo el espesor de la lámina. Esto informaría de la relación existente entre el mineral de interés económico, cinabrio, y de los minerales que forman la ganga o estéril.

Las muestras seleccionadas se cortaron en láminas delgadas con espesores entre 1,2 mm y 1,5 mm.

Su desbaste se hizo con papel abrasivo del N° 600. Así se conseguía ajustarlas a un espesor óptimo aproximado de 1,0 mm. Después, se hacía un desbaste fino con polvo de CSi (400, 500 y 600) suspendido en parafina líquida, llegándose a espesores entre 0,8 y 0,7 mm. Las láminas así preparadas presentaban una superficie pulida idónea para el íntimo contacto con la placa fotográfica de alta resolución.

Finalmente, las láminas se lavaron en alcohol agitando con ultrasonidos, lo cual permitió eliminar los restos de CSi y de parafina.

La impregnación de las láminas con bálsamo del Canadá permitió solucionar problemas derivados del carácter deleznable de sus constituyentes.

El generador de rayos X utilizado para la obtención de las microradiografías fue un Picker, en el que, según las necesidades, se ajustaron las siguientes variables:

λ = Longitud de onda de la radiación X empleada.

F = Filtro para la radiación (metales de diferente número atómico).

K_v = Voltaje de aceleración.

t = Tiempo de exposición.

Las condiciones de trabajo para cada una de las muestras examinadas, se detallan en la Tabla XL. No se consideró variable el espesor de las láminas, ya que se procuró fuese aproximadamente el mismo.

Las placas fotográficas utilizadas en la obtención de las

microradiografías de contacto, fueron Ilford High Resolution, preferibles a las películas por la rigidez del vidrio soporte que facilita el íntimo contacto con la muestra.

b) Resultados obtenidos.

Se han examinado muestras representativas de las tres zonas de explotación del yacimiento de Chóvar, no encontrándose diferencias estructurales dignas de destacar, salvo la proporción de los minerales existentes; por ello se discuten las distintas microradiografías sin hacer referencia al lugar de recogida de las muestras.

Desde un punto de vista teórico, la primera dificultad que surge en la interpretación de las microradiografías de la mena de Chóvar, se deriva de la pequeña diferencia en los coeficientes de absorción de los diferentes minerales allí presentes: goetita, $182,2 \text{ cm}^2/\text{g}$; cinabrio, $192,8 \text{ cm}^2/\text{g}$; hematites, $201,7 \text{ cm}^2/\text{g}$; y baritina, $211,6 \text{ cm}^2/\text{g}$. La diferencia entre los valores extremos es sólo de $29,4 \text{ cm}^2/\text{g}$ (Tabla XLI). Como la información microradiográfica queda registrada sobre una placa fotográfica, cuyos tonos se sitúan entre el blanco y el negro, eran de prever las dificultades que existirían para distinguir a los minerales presentes. Esta dificultad se consiguió utilizando R-X de las longitudes de onda más adecuadas en cada caso (anticátodos de Cu y Mo).

Las micrografías en color previamente tomadas de las láminas delgadas han sido de gran ayuda en la interpretación de los positivos microradiográficos, y, sobre todo, a la hora de localizar minerales en superficie y distinguirlos de ciertas masas más profundas.

Las figuras 82 a y b muestran sendas caras, anterior y posterior, de una lámina delgada, cuyo positivo microradiográfico (de la zona enmarcada) se recoge (x 6) en la figura 82 c. Se observa que el mineral cinabrio, se corresponde con las manchas en negro (constituyente de mayor coeficiente de absorción). Aparece en masas más o menos importantes (A), en posición intercristalina con respecto al cuarzo de la arenisca, así como en otras mucho más pequeñas (B). El cuarzo que se muestra en tono grisáceo por tratarse de uno de los minerales de bajo poder de absorción, aparece en unidades cristalinas (C), de distintos tamaños (D); para mayor claridad se han punteado los contornos de los idiomórficos.

En algunos puntos de la arenisca de Chóvar -sobre todo en el positivo (1) de la composición microradiográfica de la figura 82 c- aparecen en negro pequeños cristallitos que podría pensarse se trata, por su aspecto, de pequeños microlitos de cinabrio (E). Comparando este detalle con la zona correspondiente en la micrografía en color, se aprecia que el constituyente de la lámina delgada es un mineral difuso y de tono parduzco, en el que no se detecta la existencia de cinabrio. Por ello se admite que este constituyente negro y difuso del positivo microradiográfico es, en realidad, goetita en forma de pequeños cristales.

La zona central, muestra otra característica estructural de esta mena: las masas de cuarzo aparecen en algunas partes separadas por zonas que presentan menor coeficiente de absorción a los rayos X que el propio cuarzo. Como los análisis no habían detectado minerales menos absorbentes que el cuarzo frente a la radiación X, debería tratarse de la imagen de poros o cavidades de la roca en consolidación; porosidad intercristalina, que queda suficiente-

mente revelada por microradiografía.

Así se confirma lo ya apreciado al observar muestras con superficie pulida: que el cinabrio no alcanzó a la roca de Chóvar, ni en la cantidad ni en la forma requeridas para llenar las múltiples cavidades existentes.

Además de huecos entre cristales de cuarzo, hay cavidades intracristalinas (C). Las inclusiones intracristalinas en el cuarzo se detectan por su mayor coeficiente de absorción (F) (figura 82 c).

El detalle (N) (fondo blanco) del positivo microradiográfico se corresponde con una cavidad rellena de bálsamo del Canadá, durante la preparación de la lámina delgada.

Sobre las masas de cuarzo, se perfila un constituyente con mayor poder de absorción (color gris), que parece delimitar los cristallitos de cuarzo; en la zona (Q) se delimita este constituyente con línea de trazos. En algunas zonas se distribuye siguiendo los límites de los granos de cuarzo. Por lo observado y analizado, se puede pensar que se trata de un compuesto silico-aluminatado (presumiblemente muskovita).

El positivo microradiográfico de la figura 83 c (x 6), corresponde a las zonas enmarcadas en la lámina delgada de las figuras 83 a y 83 b, (caras anterior y posterior respectivamente). A simple vista puede apreciarse la ausencia de cinabrio en la superficie. El examen del positivo microradiográfico muestra cómo las vetas del constituyente de color pardo, presentan gran poder de absorción frente a la radiación X; se trata del mineral goetita, alojado tanto en las grandes discontinuidades de la roca (veta), como en otras zonas dispersas por la arenisca (A). El estudio detallado de la

disposición de este constituyente permite conocer que el óxido de hierro no rellena completamente estas discontinuidades; en efecto, en (B) se aprecia cómo la tonalidad negra se difumina en tonos grises, denotando una estrecha relación entre los cristales de cuarzo y la goetita. Teniendo en cuenta el gran poder de absorción de ésta, si hubiera ocupado de forma compacta los espacios vacíos de la roca encajante, aparecería en el positivo microradiográfico como una intensa mancha negra, como la observada en la veta (C). La falta de homogeneidad en el fondo blanco de la arenisca, demuestra, por ello, una falta de llenado total de los espacios o cavidades; también aparecen huecos sin goetita (D). Estos hechos vienen a corroborar la ya advertida porosidad de esta mena.

Sobre el cuarzo se aprecian otras inclusiones minerales además de la muskovita (E) y (K). Las figuras 84 a y b muestran, comparativa y respectivamente, en sus caras anterior y posterior, la evidencia de una mineralización de la arenisca por cinabrio y por goetita. Durante el proceso de preparación de la lámina se provocó la aparición de dos grandes cavidades (A), que sobre el positivo microradiográfico (x 6) aparecen como dos grandes manchas blancas (figura 84 c).

El cinabrio y la goetita son difíciles de diferenciar en el positivo microradiográfico, por poseer unos coeficientes de absorción muy próximos. Sin embargo, en algunos puntos (E) parecen revelarse con distintas tonalidades (C) y (D).

En efecto, en masas aisladas sobre la matriz de cuarzo, el cinabrio presenta una tonalidad más oscura (por menos absorbente) que la hematites y la goetita (oxihidróxidos de hierro), lo cual,

según sus coeficientes de absorción, no era lógico de esperar. Esta aparente anomalía manifestada incluso en masas más compactas de mineralización conjunta, se interpreta como debida a la disposición de los óxidos de hierro en la arenisca, formando masas menos compactas y más dispersas, a diferencia de como lo hace el SHg que, a pesar de su deleznablez, ocupa en la mineralización huecos relativamente grandes, aunque no de forma total.

Esta característica se pone igualmente de manifiesto en la zona (F), donde la goetita y la hematites (J) aparecen como manchas menos oscuras que el cinabrio (V).

La composición microradiográfica de la figura 85 c correspondiente a la lámina delgada enmarcada en las figuras 85 a y b, muestra, sobre todo, la distribución del cinabrio y del óxido de hierro muy difícilmente observables. El conjunto de pequeñas inclusiones que se distribuyen sobre todo en el área (D) (figura 85 c x6), se revelan como del constituyente pesado; también aparecen pequeñísimas masas de cinabrio (E).

Hay que destacar la existencia de agregados de cristales idiomórficos de cuarzo, tanto en las zonas mineralizadas por cinabrio, como en las que se depositaron óxidos y oxihidróxidos de hierro. Este idiomorfismo aparece claramente en la microradiografía de la figura 86 c, correspondiente a la zona central enmarcada en la lámina delgada cuyas caras anterior y posterior se muestran, respectivamente, en las figuras 86 a y b. Se trata de una muestra rica en minerales de hierro, y sólo ligeramente mineralizada con cinabrio. Entre los cristales de cuarzo aparecen irregularmente distribuido un constituyente de mayor coeficiente de absorción frente

a la radiación X que el propio cuarzo; pudiera tratarse de muskovita (E) (figura 86 c). Por otra parte, en el interior de los propios cristales de cuarzo se observaron inclusiones (F) del compuesto de hierro (hematites).

La lámina delgada a la que corresponden las figuras 87 a y b, fue preparada de una muestra muy rica en goetita, sobre cuyo mineral se observaron cristalitos de cinabrio, fácilmente reconocible por su coloración roja característica (C). La microradiografía de su zona central (figura 87 c) permite apreciar lo siguiente:

- 1) La naturaleza fibrosa de la goetita (B).
- 2) Distribución irregular del cinabrio (A) sobre ese mineral.

La figura 88 c es la microradiografía de la zona enmarcada en las figuras 88 a y b (lámina delgada). Se trata de una muestra exenta de cinabrio y que exhibe en su parte superior e inferior (el positivo microradiográfico corresponde a la parte inferior), a modo de bandas, un compuesto pardo que se resuelve en la microradiografía como pequeños cristales de elevado poder de absorción -tonalidad negra sobre la matriz de cuarzo blanca-. Por la evidencia acumulada puede decirse que se trata de cristales de óxido de hierro. También se observa el constituyente silico-aluminoso (A) entre los cristales de cuarzo. El constituyente (B) se interpreta, por su morfología y grado de absorción, como circón, mientras que el (C), como rutilo. Es curioso destacar que el rutilo parece asociarse con óxidos de hierro que se destacan por su tonalidad oscura sobre el fondo gris del positivo microradiográfico. Los marcados (O) pudieran tratarse del SO_4Ba , dado su gran coeficiente de absorción.

De la zona enmarcada en la lámina delgada de las figuras

89 a y b (caras anterior y posterior) se ha obtenido la microradiografía de la figura 89 c. Se aprecia la disposición en bandas de inclusiones que, por análogas razones a las descritas con anterioridad, se piensa puedan ser de pequeños cristales de óxido de hierro. Las inclusiones (A) se resuelven en forma de masas irregulares, y también alargadas, que recuerdan la morfología de los agregados del circón $\text{SiO}_2 \cdot \text{ZrO}_2$, que en algunos puntos aparecen acompañados de óxidos de hierro (B).

La figura 90 c muestra el positivo microradiográfico obtenido de una zona central debidamente marcada en la lámina delgada reproducida en las figuras 90 a y b (caras anterior y posterior respectivamente). Aparentemente, se trata de otra muestra exenta de mineralización por cinabrio, y con inclusiones muy diseminadas. Los pequeños cristallitos de óxido de hierro (O) son mucho menos abundantes en esta muestra que en las dos anteriores. El constituyente (D), por su coeficiente de absorción y su morfología, se interpreta como circón; en algunas de ellas puede verse asociado a hematites (H).

Dada la dificultad de poder diferenciar los minerales cinabrio (SHg), goetita $(\text{FeOOH})_\alpha$ y hematites $(\text{Fe}_2\text{O}_3)_\alpha$, por ser sus coeficientes de absorción muy próximos entre sí, se pensó en la posibilidad de emplear radiación X que tuviera una longitud de onda menor que $1,5405 \text{ \AA}$, (K_α del Cu). Después de calcular hasta qué punto se podrían diferenciar los citados constituyentes por sus coeficientes de absorción irradiando con distintas longitudes de onda (K_α del Cu, K_α del Mo y K_α del Cr) (ver Tabla XLII), se obtuvieron microradiografías, empleando un tubo de rayos X con anticátodo de molibdeno filtrando la radiación con un filtro de circonio.

El estudio comparativo de la microradiografía de la figura

82 c (obtenida con radiación X, K_{α} del Cu) y la de la figura 82 d (obtenida con la radiación X, K_{α} del Mo) revela una notable diferencia entre ambas.

En la figura 82 d se observa que la masa cuarcítica no presenta grandes contrastes, dado el bajo coeficiente de absorción del cuarzo (SiO_2) también frente a la radiación K_{α} del Mo; circunstancia que impide contrastar el blanco de la porosidad y el gris del mineral cuarzo, como se observaba en la figura 82 c. Los contornos de los grandes cristales de cuarzo (C) en ambas figuras, se aprecian con menos detalle en la figura 82 d que en la 82 c. Las mineralizaciones de cinabrio (A y B) de esta última figura aparecen en la 82 d con un contorno igualmente negro (A), pero se aprecia en estas zonas una mayor definición en su interior, como puede ser la aparición de los contornos de los cristales de SiO_2 .

Igualmente, en la composición microradiográfica (1) (figura 82 d) en su zona central, los puntos (E) se corresponden con goetita. Este compuesto se presenta menos contrastado, diferenciándose claramente los contornos de los minerales goetita y cinabrio. Este mismo hecho se observa en los pequeños agregados idiomórficos a modo de inclusiones (F) (figura 82 d), correspondientes a los minerales hematites y rutilo, ya señalados en la figura 82 c.

En las figuras 84 a y b correspondientes a una lámina delgada, (caras anterior y posterior respectivamente) ya se advirtió una fuerte mineralización por cinabrio y presencia de goetita-hematites en la arenisca. El estudio comparativo de las microradiografías de las figuras 84 c (obtenida con radiación X K_{α} del Cu) y 84 d (obtenida con radiación K_{α} del Mo), permite destacar las siguientes notables diferencias:

- 1) Fuerte disminución de la absorción de la radiación $X K_{\alpha}$ del Mo, por la goetita y la hematites (F y K).
- 2) Las zonas señaladas (E) sobre la microradiografía de la figura 84 c, aparecen en la figura 84 d, (E), con una tonalidad más suave. Aparecen detalles estructurales profundos, como son los cristales de SiO_2 (x e y) que no eran visibles en la figura 84 c.
- 3) Se comprueba un notable contraste entre el cinabrio y los constituyentes goetita y cinabrio.
- 4) (figura 84 d) No se aprecian detalles estructurales profundos sobre el cuarzo, como pueden ser inclusiones, poros o fisuras, dada la permeabilidad de aquél, con la consiguiente pérdida de contraste en el positivo microradiográfico.

Este hecho ha permitido observar detalles estructurales de la roca (idiomorfismo en cristales de cuarzo) (R) en la figura 84 d, que anteriormente no eran visibles, debido a la fuerte absorción de los compuestos de hierro frente a la radiación K_{α} del Cu.

Comparando los positivos microradiográficos de las figuras 85 c y d se comprueba también cómo pueden diferenciarse así la goetita, la hematites y el cinabrio. En efecto, las zonas oscuras (D) que delimitan los grandes cristales de SiO_2 de la figura 85 c, aparecen en la figura 85 d con una tonalidad más suave. Los puntos o zonas con mayor intensidad en el tono (negro) se corresponden con zonas mineralizadas por cinabrio; éste aparece en forma compacta (C) o diseminado (R) (puntos correspondientes a los marcados C y R en la figura 85 a).

Otros detalles estructurales a destacar sobre la figura 85 d

son la definición de cristales idiomórficos de SiO_2 (Q), que se encuentran bajo la goetita $(\text{FeOOH})_\alpha$, hecho que confirma la posibilidad de detectar detalles estructurales profundos cuando la microradiografía se obtiene con la radiación X K_α del Mo, detalles que no fueron revelados por la radiación K_α del Cu. No obstante, el empleo de la radiación X K_α del Mo presenta un inconveniente cuando se trata del estudio de constituyentes ligeros, como es el caso de algunos existentes en la roca de Chóvar, que es la falta de contraste entre minerales o productos de la arenisca (figura 85 d).

Como se habrá podido apreciar, la comparación de microradiografías obtenidas con diferentes longitudes de onda resultó muy ilustrativa en esta mena de Chóvar, para localizar e identificar el cinabrio y los óxidos y oxihidróxidos de hierro, en la roca arenisca. Por ejemplo: Comparando las figuras 86 c y d, se aprecia cómo en la figura 86 d aparece el cinabrio sobre la goetita (C), mientras que en la figura 86 c no se podía apreciar. Estos puntos de mineralización por cinabrio se corresponden con los observados en la figura 86 b. En la figura 86 d se detecta la estructura en celosía del mineral goetita (E), hecho que ya se había observado y detectado con anterioridad (3.3.1.).

La microradiografía de la figura 87 d, que se corresponde con la figura 87 c, presenta una clara diferenciación de los minerales goetita y cinabrio (C). El cinabrio no ocupó solamente las discontinuidades de la roca (C_1) sino también de la goetita (C_2).

Los cristales de cuarzo (D) (figura 87 d) se encuentran salpicados por hematites, que podrían confundirse con el mineral muskovita, pero este último mineral presenta un coeficiente de absor-

ción muy bajo a la radiación K_{α} del Mo, no apareciendo, por ello, en la microradiografía. En esta microradiografía también se aprecia claramente la estructura fibrosa (celosía) del mineral goetita (B). En su interior se perfilan los contornos de los cristales idiomórficos de cuarzo (Q) con un tono blanquecino, y los diminutos puntos de mineralización por cinabrio (T).

3.3.3. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).

Las imágenes de los minerales presentes en la mena de Chóvar por los electrones secundarios (SEM), microanálisis por Espectros de Energías de rayos X (EDS), y la posibilidad de registrar también la imagen por la radiación X generada en cada constituyente de la muestra al ser incidida por un haz de electrones acelerados, han permitido avanzar en el conocimiento de la mena de Chóvar.

Se han utilizado microscopios Philips mod. 501 y Jeol mod. JSM 35C, de análogas características.

a) Preparación de las muestras y variables instrumentales.

Las muestras deben ser previamente preparadas por metalización de su superficie con Au. El procedimiento empleado fue el bombardeo iónico o sputtering, en un aparato Polaron mod. E-5000 de atmósfera controlada.

Dado que el espesor del recubrimiento es función del voltaje, intensidad, difusibilidad del gas utilizado y tiempo (44), los valores de estas variables se fijaron por experimentación previa con el fin de obtener espesores de película conductora (Au) entre 200 Å

y 600 Å. Se adoptaron los siguientes:

intensidad = 38 mAmperios

voltaje = 1,3 Kv

tiempo = 2 + 2 (4) s

difusibilidad del gas argon = 5

Como la mayoría de las muestras observadas se encontraban mineralizadas con cinabrio, e iban a ser analizadas mediante (EDS), se tuvo en cuenta la fuerte interferencia de la radiación M_{α} del Au con las correspondientes M_{α} del Hg y K_{α} del S (45).

Otras muestras se recubrieron con carbono, cuyo depósito se consigue vaporizando grafito en vacío por contacto entre dos electrodos de este material entre los que se hace pasar una corriente eléctrica. La nube de C se deposita sobre la superficie de las muestras.

Los recubrimientos así obtenidos son permeables a las radiaciones X (46).

- b) Observación sobre superficie pulida. Identificación por microanálisis de los minerales asociados al cinabrio en la mena de Chóvar (Microanálisis por Espectros de Energías de rayos X (EDS)).

Se trata de analizar las energías asociadas a las radiaciones X específicas, generadas por el choque de un haz de electrones acelerados sobre la muestra en estudio ($E = h \cdot \nu$), para así poder determinar naturaleza y cantidad de los elementos componentes de los minerales asociados, y la distribución de éstos.

Los espectrómetros de energías de rayos X utilizados han si-

do, el EDAX mod. 9.100 y el KEVEX mod. 7077. Ambos espectrómetros están provistos de un detector de estado sólido (Si-Li), cuyo poder de resolución es de 153 ev para el EDAX 9.100 y de 146 ev para el mod. 7077 de KEVEX.

La información recogida y procesada por el espectrómetro se puede visualizar en una pantalla de TV. Los espectrómetros van equipados con un microprocesador y un ordenador, que, según los programas utilizados, permite transformar esa información en valores analíticos cuanti o semicuantitativos de los elementos analizados.

Como se ha indicado, la ganga de la mena de Chóvar es esencialmente cuarcítica. Los cristallitos de cuarzo, idiomórficos o no, están cementados en algunos puntos, por un producto mineral de carácter silíceo (silicato) en forma de red coherente. Examinados y analizados estos puntos, puede deducirse que el sedimento experimentó una transformación que dio lugar a la aparición de nuevos cristales de cuarzo y de silico-aluminatos.

En la figura 91 a se observa una posible zona de reacción metamórfica, en la que los cristales de cuarzo se encuentran seccionados transversal y longitudinalmente, en proceso de crecimiento (A). Entre los cristales de cuarzo (figura 91 b) hay un constituyente de color oscuro, cuyo análisis revela como un silicato de aluminio y potasio (figuras 91 c y d) de textura fibroso-laminar (M). Su composición y disposición permiten identificarlo como muskovita, cuya existencia ya se había supuesto.

La explicación que se da a la asociación mica-cuarzo, es la de haber sido formada por descomposición de un silicato cálcico-

aluminico, durante el metamorfismo de contacto sufrido por esta roca arenisca. Los antecedentes bibliográficos (47) (48) (49) (50) (51) permiten confirmar esta sospecha.

Las imágenes de rayos X correspondientes a los elementos Si y Al pueden verse en las figuras 91 e y f. El Al se sitúa sobre el silicoaluminato intercrystalino; la radiación X, K_{α} del Si aparece menos intensa sobre este constituyente que sobre el cuarzo. También se detectó este silicoaluminato en un corte longitudinal, ocupando algunos poros y espacios intercrystalinos del cuarzo (Q) (figura 92 a).

El análisis por EDS (figura 92 b) ha dado como resultado la existencia de los elementos Al, Si, K y Fe; al Fe se le supone en solución sólida en el silicoaluminato de potasio. Las figuras 92 c, d y e presentan las imágenes de las radiaciones X características de los elementos detectados, sobre los minerales comentados.

Los microconstituyentes, en forma de cristales idiomórficos o no, observados con anterioridad (3.3.1. y 3.3.2. b), y que fueron interpretados como circón, rutilo y hematites (constituyentes asociados en esta roca), han sido confirmados así por su composición y distribución en los cristales de cuarzo. Las figuras que a continuación se discuten reflejan estos resultados.

En la figura 93 a, observamos, en tonalidad blanca (A), una partícula intracrystalina, no idiomórfica. Dicha partícula presenta defectos, grietas y poros, que se continúan en el seno del cuarzo, lo que demuestra una cierta relación entre ambas fases. Los resultados analíticos por EDS (figura 93 b), confirman que dicha fase es un óxido mixto de Si y Zr (circón), a pesar de que no es posible la detección de oxígeno con el tipo de detector utilizado

(45, 46). La asociación Silicio-Circonio y la no existencia de otros elementos parecen confirmar su naturaleza (circón). La imagen de rayos X para las radiaciones características del Si y Zr (figuras 93 c y d respectivamente) muestran la distribución de cada elemento en el circón intracristalino al cuarzo (inclusión).

En la figura 94 a, se observan los cristales de cuarzo (Q), el silico-aluminato (S) y el cristal idiomórfico de circón (Z), aunque mal formado. El análisis EDS (figura 94 b) confirma la naturaleza del circón. Las imágenes de rayos X (figuras 94 c, d, e y f) correspondientes a las cuatro radiaciones características de los elementos Si, Zr, Al y K, muestran la distribución de estos cuatro elementos en los constituyentes.

El mineral rutilo (TiO_2) se encuentra igualmente como inclusión inter e intracristalina en el cuarzo, como revela la imagen de electrones secundarios contenida en la figura 95 a, donde el rutilo se sitúa dentro del cuarzo (Q). El análisis EDS (figura 95 b) confirma la riqueza en titanio. A mayores aumentos (figura 96 a) se descubren en el rutilo pequeños cristales de cuarzo (q), que se detectan por su tonalidad oscura. Las imágenes de rayos X de los elementos contenidos en dichos minerales, Si (figura 96 b), Ti (figura 96 c) y Al (figura 96 d), muestran la distribución de las citadas microinclusiones en el rutilo. Igualmente la imagen de rayos X del aluminio muestra la existencia del silico-aluminato de potasio sobre el cuarzo.

La asociación cuarzo-rutilo-silicoaluminato de potasio vuelve a ser detectada en algunos puntos singulares. En la figura 97 a se observan cristales de cuarzo (Q) silicoaluminato de potasio (S), y la inclusión de rutilo, idiomórfica, corroborando el análisis.

sis (figura 97 b). Las imágenes de rayos X de los elementos detectados Si (figura 97 c), Ti (figura 97 d) y Al (figura 97 e) muestran su distribución.

El hallazgo de cristales idiomórficos de hematites, han demostrado que dicho mineral se encuentra en posición intracrystalina en el cuarzo. Su carácter idiomórfico es patente, (figura 98 a), aunque defectuoso. La matriz, más oscura (Q), corresponde al cuarzo; se observa también silico-aluminato de potasio entre los cristales de cuarzo. Las imágenes de rayos X del Si (figura 98 b), Fe (figura 98 c) y Al (figura 98 d), parecen confirmar que en el sílico-aluminato de potasio existe Fe en solución sólida.

El contacto hematites y silico-aluminato de potasio durante el metamorfismo pudo originar una difusión de iones hierro del óxido hacia el silicoaluminato de potasio. La figura 99 a presenta a los dos minerales íntimamente relacionados en la roca cuarcítica, el silicoaluminato (M) presenta una estructura fibroso-laminar y está en íntimo contacto con la hematites (F). Las imágenes de rayos X correspondientes a los elementos Si (figura 99 b), Fe (figura 99 c), Al (figura 99 d) y K (figura 99 e), muestran cómo el Fe se encuentra no sólo en el mineral hematites, sino en el silico-aluminato, con la natural diferencia de concentración.

Además de los minerales mayoritarios citados, se han identificado otros minoritarios también asociados en la mena de Chóvar, cuyos elementos (Ba, Fe, Mn y Ca) se habían ya detectado en el análisis por fluorescencia de rayos X (3.1.1. b).

Se encontró baritina (SO_4Ba) en cavidades de la roca soporte. En la figura 100 a se observan cristales de cuarzo más o me-

nos redondeados (Q), entre los que se encuentra la baritina (SO_4Ba) (B), como demuestra el análisis de la figura 100 b. En la baritina se encontraron, ocluidos, pequeños cristales de cuarzo (x, y). Las imágenes de rayos X para las radiaciones características de los elementos Si (figura 100 c), S (figura 100 d) y Ba (figura 100 e) muestran la distribución de estos elementos en los minerales presentes.

El mineral baritina ocupa alotriomórficamente los espacios intercristalinos de los cristales idiomórficos de cuarzo, marcados (Q) (figura 101 a). El análisis (figura 101 b) confirma la naturaleza del compuesto rico en bario. Obsérvese un área de esta zona a mayores aumentos en la figura 102 a, así como la distribución de los elementos detectados mediante imágenes de rayos X del Si (figura 102 b), Ba (figura 102 c), S (figura 102 d) y Ca (figura 102 e); la mayor concentración de puntos correspondiente a la radiación X K_{α} del Ca se sitúa dentro de la zona correspondiente al mineral baritina, lo que sugiere que en este mineral existe algo de calcio substituyendo al Ba.

También se ha confirmado la presencia de pirolusita tanto en los espacios intercristalinos de la argilita, como en el silicoaluminato. No obstante, este compuesto de manganeso es muy escaso. La figura 103 a presenta una zona con pirolusita (P) -según se deduce del análisis (figura 103 b)- asociada al silicoaluminato de potasio (M), ambas en la roca soporte constituida por cristales de cuarzo (Q). En la figura 103 c se muestra la distribución de la radiación X característica del manganeso (K_{α}).

Otro de los minerales de manganeso detectados es la psilomelana $\left[(\text{Ba}, \text{H}_2\text{O})_2\text{Mn}_5\text{O}_{10} \right]$, recubriendo las paredes de los grandes huecos de la roca (grietas y fisuras). En la figura 104 a (Ps)

puede observarse cómo este mineral recubre las grietas; depositado sobre los cristales de cuarzo (Q). La composición elemental de la psilomelana se ha confirmado por el análisis (figura 104 b). En la figura 105 a (detalle de la anterior) se puede observar cómo la psilomelana recubre las irregularidades de los cristales de cuarzo, en los espacios intercristalinos. También aparece silicoaluminato (muscovita) (M) ocluída en la psilomelana. La distribución según las imágenes de rayos X de los elementos Si (figura 105 b), Mn (figura 105 c), Ba (figura 105 d) y Ca (figura 105 e), confirma la naturaleza de esos minerales.

El detalle de las formas de la muskovita en la psilomelana, puede observarse en la figura 106 a. Los espacios intercristalinos de cuarzo aparecen recubiertos por psilomelana. Se ha marcado la interfaz cuarzo-silicoaluminato de potasio. La aparición del mineral silicoaluminato de potasio, confirmada por microanálisis (figura 106 b) y su distribución en la zona estudiada, indican que este mineral es anterior a la psilomelana (figura 107 a (M)); las imágenes de rayos X correspondientes al Si (figura 107 b), Mn (figura 107 c), Ba (figura 107 d), Al (figura 107 e) y K (figura 107 f), muestran su distribución en los minerales constituyentes. Los análisis de la fase psilomelana han dado como resultado la existencia de Fe en solución sólida. La radiación X del Fe (K_{α}) (figura 107 g) se localiza en la zona correspondiente a la psilomelana, confirmando con ello los resultados espectroscópicos.

La existencia de Fe en solución sólida en la psilomelana, no debe de extrañar, pues en la zona superior a la estudiada (figura 104 a) se detectó una asociación mineral (figura 108 a), en la que puede observarse claramente cómo sobre los cristales de cuarzo en

las cavidades de la roca cuarcítica (Q) y sobre el silicoaluminato de potasio (M) se observan depositados dos minerales de diferente forma y tonalidad (los análisis se recogen en las figuras 108 i y 108 j). El mineral A, rico en Fe, de tono más grisáceo, se encuentra recubriendo las paredes de los cristales de cuarzo y de silicoaluminato. Con tono más claro, el mineral (B) rico en Mn, de aspecto poroso, recubre al (A) (figura 108 b).

Estudiada la zona con más detalle, se comprobó que los productos minerales presentes en la secuencia descrita, no son dos, sino tres. En efecto, la figura 108 k, muestra que el producto B está formado en realidad por otros dos (C y D); uno no poroso y más oscuro, próximo al depósito rico en hierro, y el otro, más claro, depositado sobre el anterior, y poroso. El compuesto aparece en cristales idiomórficos en el interior de las cavidades (S). Las interfases han sido remarcadas con el fin de facilitar su visualización.

La secuencia de las figuras 108 c a 108 h, correspondientes a las imágenes de rayos X característicos para cada uno de los elementos que constituyen los compuestos detectados, permite comprobar la distribución de los mismos sobre éstas.

De la bibliografía consultada (52) (53) (54) y de los diagramas Eh-pH del Mn y del Fe (55), se deduce que una solución que contenga los iones Fe^{2+} y Mn^{2+} , no da lugar a la formación del mineral pirolusita si antes no ha desaparecido del medio el Fe^{2+} existente (formación de óxidos o hidróxidos de Fe), lo cual viene a indicar que en la mena de Chóvar, la goetita se depositó en la roca soporte con anterioridad a la pirolusita y a la psilomelana, de acuerdo con las observaciones microestructurales comentadas.

La manifiesta porosidad estructural de la goetita -que se muestra en la figura 109- debe quedar justificada en cualquier hipótesis sobre su génesis.

En la figura 110 a se comprueba cómo el cinabrio recubre, aunque sólo sea parcialmente, las paredes de las cavidades en la goetita, así como la interfase cuarzo-goetita (C). Este cinabrio no es compacto, sino, por el contrario, muy deleznable.

Las imágenes de las radiaciones X características de los elementos Si (figura 110 b), Fe (figura 110 c), S (figura 110 d), y Hg (figura 110 e), ponen de manifiesto la mineralización por cinabrio de las cavidades referidas. El cinabrio y la goetita se han confirmado por microanálisis (figuras 110 f, 110 g y h).

La gran porosidad de la goetita, ha permitido el alojamiento en sus cavidades de pequeños cristales de otros minerales no singenéticos, y no detectados con anterioridad. En efecto, en la figura 111 a, la inclusión marcada A, corresponde a un compuesto rico en calcio (posiblemente calcita); su microanálisis se representa en la figura 111 b; sin embargo, la fase marcada B aparece rica en circonio y calcio, posiblemente un óxido mixto de Zr y Ca, ($\text{CaO} \cdot \text{ZrO}_2$).

La existencia de níquel y cloro (figura 111 g) detectados por EDS, asociados al compuesto de Zr y Ca, pero no relacionados estructuralmente con él, permite pensar que dicha inclusión (marcada N) pudiera tratarse de un haluro de níquel (Cl_2Ni). En las imágenes de rayos X de las figuras 111 d a i puede observarse la asociación y la distribución de los elementos detectados Fe, Ca, Zr, Si, Cl, Ni respectivamente, en los minerales presentes.

Dentro de los poros de goetita se ha identificado calcita. Sus agregados que no presentan idiomorfismo, aparecen con una textura radiada (figura 112 a, agregado marcado A). Igualmente se asocian al silicoaluminato (M). La naturaleza de ambos constituyentes se ha averiguado por microanálisis (figuras 112 b y c). La irregularidad de forma que presenta la calcita puede ser debida a un ataque selectivo por soluciones mineralizantes, hecho poco probable, o bien como consecuencia del proceso de formación.

En la figura 113 a se marcan agregados de baritina sobre goetita; no se observa ningún tipo de interacción, lo cual significa diferente génesis para ambos minerales. La baritina se confirma por microanálisis (figura 113 b).

Se ha detectado la existencia de agregados alargados de una sustancia rica en plata (probablemente plata nativa) (figura 114 a R). La falta de coherencia con la goetita, su esencialmente distinta naturaleza, permiten pensar también en un distinto origen. La textura de los agregados de plata es acicular, no idiomórficos. Véase microanálisis en la figura 114 b.

De acuerdo con lo hasta aquí comentado, el cinabrio solo ocupa parcialmente las cavidades intercristalinas del cuarzo de la roca mineralizada. Por ello se han estudiado superficies pulidas en muestras que presentan grandes espacios intercristalinos.

La figura 115 a muestra cómo cristales de cuarzo (Q), se encuentran recubiertos parcialmente de cinabrio (C), microcristalino, deleznable. No hay interacción ni coherencia (figura 115 d). El cinabrio se ha comprobado por microanálisis (figura 115 e). Las figuras 115 b y 115 c reproducen las imágenes de las radiaciones características del Si y Hg, respectivamente; corresponden a la fi-

gura 115 a.

La zona estudiada presenta un alto grado de desarrollo de los cristales de cuarzo (figura 116 a, Q), aunque se hayan sorprendido cristales en fase de formación (imperfectos). La falta de cohesión entre el cuarzo y el cinabrio es una vez más, bien evidente. La imagen de las radiaciones X características de los elementos Si (figura 116 b), S (figura 116 c) y Hg (figura 116 d) revelan la distribución en los minerales cuarzo y cinabrio.

La asociación cuarzo-silicoaluminosilicato (muskovita)-cinabrio, es frecuente en esta mena (figura 117 a). El cinabrio se encuentra siempre recubriendo a los otros minerales (Q y S) respectivamente. Cualquiera que sea el mineral recubierto, el cinabrio depositado sobre él es deleznable e incoherente. La distribución de estos minerales puede observarse en las figuras 117 b, c, d, e, f, correspondientes a las radiaciones X características de los elementos Si, Hg, S, Al y K respectivamente. El Fe (figura 117 g) se localiza en la goetita.

La mineralización parcial de la goetita por cinabrio, detectada al observar las muestras mediante microscopía óptica (campo oscuro), se pone aquí de manifiesto, aportando nuevos datos estructurales de interés. En la figura 118 a aparece la disposición del cinabrio sobre la goetita; en la figura 118 e se aprecia la falta de cohesión entre ambos minerales, lo que denota su diferente origen. Las imágenes de las figuras 118 b, c y d corresponden a la distribución de los elementos Fe, Hg, y S en los minerales existentes.

En esta mena se ha detectado, además, un mineral minoritario

de mercurio. Se puso de manifiesto al estudiar el cinabrio depositado sobre la goetita. La figura 119 a, representa al mineral goetita, de estructura porosa; en el interior de uno de los grandes poros se han encontrado pequeños cristales idiomórficos de una sustancia blanquecina, (S y T). El microanálisis EDS de esta sustancia (figura 119 b) reveló la existencia de S, Cl y Hg; al expandir la escala de energías, se observa (figura 119 c) el pico característico de la radiación K_{α} del Cl (2,620 K.ev.), lo cual permite suponer que se trate de un sulfocloruro de mercurio. El análisis cuantitativo dio un valor medio de 80,2% Hg, 13,2% de S y 6,6% de Cl. Comparando esta composición con la del cinabrio (86,3% Hg y 13,7% de S), se llega a la conclusión de que la presencia del Cl en esta fase mineral pudiera ser el resultado de la alteración química del cinabrio por agentes exógenos.

Ante la imposibilidad de poder observar imágenes en color de electrones secundarios, se recurrió nuevamente a la técnica de observación por microscopía óptica (iluminación en campo oscuro). Las observaciones así realizadas permitieron localizar zonas de coexistencia de cinabrio y sulfocloruro, hecho que viene a justificar la observación anterior. La figura 119 d se corresponde con la zona señalada en la figura 119 a. Se comprueba con ella la existencia de ambos compuestos, cinabrio y sulfocloruro. Este presenta una coloración blanca de carácter vítreo; el cinabrio, minoritario, es de color rojo. La figura 120 , que enfoca el fondo de un poro de goetita, descubre un cristal (S) de sulfocloruro de mercurio sobre el cinabrio que recubre parcialmente la goetita. La falta de relación genésica entre la goetita y el sulfocloruro, probaría que éste se produjo por alteración química del cinabrio. En las figu-

ras 121 a y 122 a aparecen cristales idiomórficos de sulfocloruro de mercurio más o menos "acabados"; véanse detalles en las correspondientes figuras 121 b y 122 b.

Otro aspecto que pone de manifiesto la diferencia genésica de la goetita y el sulfocloruro de mercurio, es el observado en la figura 123, donde un cristal idiomórfico creció en el interior de una cavidad de la goetita, como ajustándose a su contorno; es evidente la falta de cohesión entre ambos minerales.

c) Estudio de la distribución de los minerales en la mena, por imágenes en color de rayos X.

Completando el estudio de muestras en superficie pulida mediante SEM-EDS, y la obtención de las imágenes de rayos X de las radiaciones características de los elementos que forman los minerales detectados, se puso a punto la obtención de imágenes en color de rayos X de los minerales más característicos de la mena de Chóvar, por medio de la técnica de filtrado en color.

Esta técnica fue utilizada por primera vez por Heinrich (1.963) (56), quien empleó en su primer trabajo únicamente dos colores básicos; lo cual ha sido ya ampliamente superado. M.P. Jones, Ph. D. Gaurilovič y Ch. J. Beaven (1.966) (57), utilizaron por primera vez las técnicas de filtrado y yuxtaposición de color, siguiendo dos procedimientos:

1) Fotografía múltiple, o método indirecto.

Se utilizan tres filtros de color denominados primarios (rojo, azul, verde). Las fotografías se obtienen separadamente elemento por elemento y realizando las sucesivas combinaciones de los filtros primarios. El resultado final es una fotografía en la que

se recogen los colores primarios y todas sus posibles combinaciones, cuya correspondencia con los elementos analizados está previamente fijada.

2) Fotografía simple, o método directo.

Este método está basado en la singularidad que poseen ciertos tubos de rayos catódicos, de ser cromáticos. Si los tubos del Espectrómetro o del SEM (blanco y negro), se sustituyen por éstos, se pueden obtener directamente imágenes en color que mostrarán la distribución en la muestra de determinado número de elementos. Este método es simple, muy rápido, pero costoso debido a la necesidad de utilizar, al menos, cuatro tubos.

J.R. Hitchings (1.976) (58) ha comentado la dificultad de interpretar las imágenes en blanco y negro de rayos X, en especial cuando la complejidad del compuesto analizado es grande, a la vez que da cuenta del avance experimentado por la técnica de observación y obtención de fotografías en color mediante la utilización de filtros primarios para la radiación X. Los métodos que este autor explica son:

- 1) Empleo de un solo tubo de rayos catódicos (televisión) y un solo filtro; se obtienen, una a una, las diferentes coloraciones.
- 2) Utilización de tres tubos de rayos catódicos (fototubos) independientes, filtrando, en cada uno de ellos, las radiaciones de tres elementos.
- 3) Posibilidad de utilización de un tubo de rayos catódicos con pantalla cromática, que permite visualizar un número determinado de colores impresionando directamente una película fotográfica de color. Este es análogo al ya comentado co-

mo de fotografía simple o método directo.

Este autor se refiere también a la posibilidad de obtener diferentes coloraciones según la exposición relativa de los tres colores primarios.

El método que se ha seguido en este trabajo para la obtención de las imágenes en color por rayos X procedentes de la excitación primaria de la muestra por el haz de electrones acelerados del SEM, ha sido el indirecto o de yuxtaposición de colores mediante filtros primarios. Se ha realizado de la forma siguiente:

Una vez obtenido el espectro correspondiente a la muestra analizada, se seleccionaron una a una las diferentes "ventanas" de energía correspondientes a las radiaciones características de los elementos seleccionados (analizados), lo que permite visualizar en la pantalla del SEM, mediante un dispositivo adecuado, la imagen de rayos X del elemento prefijado (distribución puntual en blanco y negro).

Los filtros primarios se colocaron entre la pantalla fotográfica del SEM y la película (negativo y color). Estos filtros han sido del tipo acetato Kodak cp40M, cp40Y, cp40R y cp40C, correspondientes a los colores magenta, amarillo, rojo y azul. Para la obtención de los negativos fotográficos en color se utilizó película Kodakcrome CGI20 de 400 ASA/27 DIN.

Había quedado establecido con anterioridad (3.3.1.) (3.3.2.b) y (3.3.3.b), que el cinabrio se encuentra distribuido en la roca tanto sobre cristales de cuarzo, como sobre otros minerales. La imagen de electrones secundarios de la figura 124 a, presenta una distribución parcial del cinabrio (C) sobre los diferentes mine-

rales presentes en la roca que está principalmente constituida por cristales de cuarzo.

Recordamos el carácter microcristalino y deleznable del cinabrio mineralizante, y la falta de cohesión entre éste y los cristales de cuarzo (figura 124 a). En la misma figura (124 a) se aprecian otros detalles estructurales, como la presencia de cristales idiomórficos (A) que corresponden a un compuesto rico en silicio y circonio ($\text{SiO}_2 \cdot \text{ZrO}_2$) (circón), que se encuentran totalmente recubiertos por cinabrio. Los puntos (B) se identificaron como agregados fibroso-laminares del silicoaluminato -descrito como muskovita- también mineralizado por el cinabrio. En la figura 124 b se puede observar la disposición de estos minerales y visualizar los elementos que las constituyen. La masa azul cobalto se corresponde con el cinabrio mineralizante. Los elementos S y Hg solamente se sitúan, y visualizan, sobre el mineral cinabrio.

Los cristales de cuarzo, idiomórficos o no, aparecen con una tonalidad amarillo-verdosa, correspondiéndose con la disposición del elemento Si. El Zr aparece localizado sobre las inclusiones de circón (A), mineral que presenta una tonalidad azul. Por haber seleccionado los filtros azul para el circonio y aluminio, y el amarillo para el silicio, el color azul del circonio se intensificó por el Al presente en solución sólida.

El silicoaluminato aparece en la figura correspondiéndose con las zonas anteriormente marcadas (B) coloreado con verde (Al+Si).

En la figura 125 a, se observa nuevamente al cinabrio mineralizando al cuarzo, y poniendo de manifiesto su carácter deleznable. En la correspondiente imagen en color (figura 125 b) la mancha a-

zul cobalto se corresponde con el cinabrio; los elementos S y Hg se disponen únicamente sobre este cinabrio. El Si aparece dispuesto, naturalmente, tanto sobre el cuarzo (color amarillo limón) como sobre el silicoaluminato (coloración verdosa). Las zonas sin radiación específica aparecen en negro.

Ya se han descrito (3.3.3.b) los detalles morfológicos del mineral circón, que aparece como cristallitos, idiomórficos o no, entre los cristales de cuarzo. En la figura 126 a puede verse un cristal (Z) de contornos redondeados rodeado por cuarzo (Q) en contacto, por otra parte, con silicoaluminato (M). La imagen en color de la figura 126 b corresponde a la misma zona. En ella se observa cómo el silicio se revela en el cuarzo, en el silicoaluminato y en el circón que se encuentran coloreados de amarillo verdoso, rosa y verde, respectivamente. El elemento Zr se localiza en el circón; por el contrario, el Al parece estar distribuido entre el silicoaluminato y el circón, en este último en muy pequeña proporción.

La baritina (SO_4Ba) (figura 127 a (B)) aparece mineralizando grandes huecos de la roca, cuyas paredes exhiben el ya comentado idiomorfismo del cuarzo que, por tanto, recrystalizó antes de la mineralización por baritina. La distribución de los elementos en los minerales constituyentes, baritina y cuarzo, quedó registrada en la figura 127 b, obtenida filtrando las radiaciones X características de los elementos Ba, S, Si y Al. El S y Ba, componentes del mineral baritina aparecen, naturalmente, sobre ésta con tonalidad azul oscuro; el Si aparece sobre el cuarzo y sobre el silicoaluminato, y el Al únicamente sobre el silicoaluminato.

La psilomelana $\left[(\text{Ba}, \text{H}_2\text{O})_2 \text{Mn}_5\text{O}_{10} \right]$ aparece (P) mineralizando los agregados de cristales de cuarzo (Q) (figura 128 a). Su imagen

se corresponde con la mancha de color azul cobalto de la figura 128 b. La mineralización por psilomelana es masiva (alotriomórfica) y diseminada.

Las radiaciones X específicas del Mn y del Ba se sitúan sobre los espacios intercristalinos del cuarzo o sobre el silicoaluminato que presenta una tonalidad verde, debido al filtrado de las radiaciones X características del Al y el Si con los filtros azul y amarillo. El cuarzo aparece de coloración amarillo limón, por haberse filtrado la radiación característica X del Si con un filtro amarillo.

De los detalles estructurales expuestos y de la composición encontrada para los minerales diferenciados, puede deducirse que la secuencia de esas especies minerales (cuarzo, psilomelana y silicoaluminato) fue la siguiente:

- 1) Sedimentación del detritus de cuarzo en el fondo marino, cuyo sedimento experimentó un proceso de redisolución y recristalización (39).
- 2) Precipitación del silicoaluminato muskovita.
- 3) Precipitación de los otros compuestos, la psilomelana entre ellos.

La aparición de pequeñas inclusiones de diferentes minerales en la goetita fue ya registrada en (3.3.3.b); pero ahora se explica este hecho con nuevos detalles de estructura y composición de algunas de aquellas inclusiones.

Partículas de plata se encuentran en poros de la goetita (figura 129 a (A)). Estas partículas no presentan ningún tipo de adherencia o interacción con el mineral soporte, lo que ilustra su

diferente génesis.

En la imagen en color de rayos X (figura 129 b) aparece la Ag con coloración blanca azulada. El hierro, principal constituyente del soporte (goetita), aparece exclusivamente sobre éste, coloreado de azul verdoso. Las zonas en negro corresponden a ausencia de radiación X debido a la existencia de poros o de otros minerales cuyos elementos no han sido seleccionados. El análisis EDS (figura 129 c) prueba que el constituyente estudiado es plata.

La radiación X característica del Si aparece sólo sobre los cristales de cuarzo ya descritos (figura 130 a, (Q)) que se colorean en blanco amarillento (figura 130 b); la goetita se presenta coloreada de azul por el filtrado de la radiación X característica del Fe.

En la figura 131 a puede verse una cavidad en la goetita impregnada por cinabrio (C); una vez más se pone en evidencia la falta de cohesión entre ambos minerales. En la imagen coloreada de la figura 131 b se observa la disposición de los minerales presentes y la distribución de sus elementos componentes. Si hubiese habido algún tipo de relación constitucional hubiera quedado reflejada en la distribución de los elementos (radiaciones características). La mancha amarilla corresponde a un cristal de cuarzo en la goetita (que aparece de color azul verdoso). El filtrado de las radiaciones K_{α} del S y la M_{α} del Hg permiten conocer la disposición del cinabrio, que aparece en la figura 131 b con una coloración azul claro.

d) Observación sobre superficies de rotura.

Las muestras seleccionadas se rompieron después de fragili-

zadas por enfriamiento en nitrógeno líquido. Las superficies a observar -de las que, por soplado, se desprendieron los posibles detritus de la rotura-, se recubrieron, por sputtering, con una finísima capa de oro.

Se ha insistido en la gran porosidad de la roca cuarcítica de Chóvar, sin embargo, consistente. Esta roca puede interpretarse como el resultado de la consolidación (por disolución y reprecipitación) de un sedimento detrítico en el que abundaba el cuarzo. La consolidación condujo a las argilitas de Chóvar, roca soporte de la mineralización por cinabrio. La porosidad resulta una característica estructural importante que confiere una gran permeabilidad a la roca, frente al flujo de fluidos.

El Microscopio Electrónico de Barrido (SEM), ha revelado detalles estructurales que habían pasado desapercibidos para otras técnicas de observación. Las figuras 132 a, b, 133, 134, 135 y 136 muestran agregados de cristales idiomórficos de cuarzo de variado tamaño que justifican la porosidad advertida. Estos cristales presentan, a veces, defectos propios de su crecimiento y las conocidas formas macladas (figuras 137, 138, 139, 140 a y 141). En el centro de la figura 140 a aparece el contorno de un cristal roto cuyo detalle puede verse en la figura 140 b. En la figura 142 se recoge el detalle de un cristal maclado especialmente defectuoso.

Autores como Saupé (1.967) (59) y Zucchetti (1.966) (60), comentan que la existencia de este tipo de cristales son consecuencia de procesos de corrosión por soluciones acuosas mineralizantes. En nuestra opinión, la coexistencia de cristales tan defectuosos con cristales casi perfectos, y, además, en una roca particularmente tan poco mineralizada, unido a la baja reactividad del cuar-

zo, deja pocas posibilidades a la interpretación de Saupé y Zuchetti (vease en las figuras 143 y 144 otros ejemplos). También se han registrado frentes de recristalización como el de la figura 145 a, cuyo detalle se ha recogido en las figuras 145 b y 145 c; los cristales idiomórficos de cuarzo "erizan" la pared de la pequeña masa silícea. Recientes trabajos (61), y en especial los de Mackenzie y Gees (39), confirman la idea genésica de la roca cuarcítica porosa por disolución y recristalización de un detritus de cuarzo.

El sulfuro de mercurio mineralizante se encuentra depositado sobre los cristales de cuarzo en la forma que recogen las figuras 146 a, 147 a, 147 b, 148 a, 149 a, 150 a, 150 b, 151 a y 152 a.

El desprendimiento de la costra de cristalitos de cinabrio durante la rotura, deja al descubierto los cristales de cuarzo soporte; en otros casos la costra aparece levantada (figuras 148 b y 151 c), buena muestra de la débil adherencia. En todas es evidente su carácter deleznable (ver figuras 146 b, c, d, 148 b y 149 b). Los análisis EDS realizados, confirman que se trata de cinabrio (figuras 148 c y 148 d).

Esta costra deleznable de cinabrio se resuelve a mayores aumentos (figuras 149 c, 152 b, 153 a y b, 154 a y b, 154 c, 154 d y 154 e) como un agregado de pequeños cristales generalmente de estructura poliédrica, crecidos independientemente y con contactos inter-cristalinos reducidos, lo cual explica el carácter deleznable de estas masas.

El tamaño de estos cristales de SHg, aunque variable, es siempre pequeño (entre 2 y 0,5 micrómetros). El microanálisis EDS (figuras 153 c y 153 d) confirma su naturaleza como cinabrio.

En algunos casos se ha sorprendido una mineralización parcial por SHg sobre cuarzo en forma de cristales aciculares, como los que aparecen en la figura 155 a (detalles en las figuras 155 b y 155 c). Cualquier hipótesis genésica deberá dar cuenta de tan singular formación. Formas aciculares en mineralización masiva fueron ya encontradas en la mena de Almadén (Ciudad Real) (62).

Se tomaron muestras del polvo de cinabrio de zonas muy mineralizadas de la mena para su estudio morfológico. Se recubrieron con una película conductora no metálica, para evitar las posibles alteraciones producidas sobre el cinabrio microcristalino por efecto del sputtering. La película utilizada fue el 0802 Conducting Film, de la casa Polaron Ltd. que se aplica en forma de aerosol.

La observación de las muestras así preparadas (figuras 156, 157 a, 157 b, 158 y 159), corrobora el carácter poliédrico de los cristallitos agregados, su pequeño tamaño, y deleznablez obligada del agregado. Su tamaño y su forma, recuerdan a los obtenidos por condensación en fase sólida de un vapor, en condiciones de nucleación múltiple (62).

La facilidad de fragmentación de la roca soporte, la facilidad con que se desprende el cinabrio de la ganga, la gran diferencia de tamaño de los cristales de cuarzo y de los de cinabrio, sugieren ya la posibilidad de una separación de ambos minerales y de su concentración por flotación, pudiéndose esperar aún mejores rendimientos que los obtenidos en otras menas de mercurio (63) (64). La gran deleznablez del cinabrio permite también pensar en una concentración previa por procedimientos neumáticos (65) (66).

La forma de asociación cuarzo-goetita-cinabrio encontrada

(3.2.1.) (3.3.1.) y (3.3.2. b) permitió adelantar la hipótesis de una génesis diferente para cada uno de estos tres minerales. Pero faltaban los detalles observados en superficie de rotura para confirmarlo.

Los cristales de cuarzo observados en diferentes zonas (figuras 160, 161 a, 162 a, 163 a, 164 a y 165 a), presentan la doble mineralización por goetita (F) y por cinabrio (C).

A mayores aumentos, estos dos minerales se revelan con una evidente falta de interacción. La goetita siempre aparece en las muestras estudiadas como sustrato o soporte del cinabrio (figuras 161 b, 162 b, 163 b, 164 b y 165 b). En las figuras 162 c, 165 c y 165 d -detalles de las correspondientes anteriores- se observa con mayor nitidez la falta de cohesión entre cinabrio y goetita. Esta última aparece constituida por pequeños agregados oolíticos, dispersos o formando una costra compacta (F), mientras que el cinabrio (C) aparece en la forma microcristalina a que se ha aludido repetidas veces (figura 164 c) (R). Tanto la goetita como el cinabrio fueron identificados por microanálisis EDS.

La goetita (FeOOH)_x presenta las características peculiares ya indicadas; aparece sobre los cristales de cuarzo, en grandes masas oolíticas como las que muestran la figura 166 a (A). Analizada por EDS se comprobó la composición de esta fase (figura 166 b). Las imágenes de las radiaciones X características K_{α} del Si y del Fe, han permitido conocer la distribución de estos elementos sobre los minerales presentes (figuras 166 c y 166 d).

Las figuras 167 a y 168 a muestran estos agregados oolíticos (A), cuya rotura pone al descubierto una estructura porosa

(figura 167 a, B). A mayores aumentos (figuras 168 b, 169 y 170) se presentan en pequeñas masas redondeadas, que, al incidir sobre ellos el haz electrónico, sufren un erizamiento instantáneo.

El mineral goetita se dispone, en general, en forma de costra sobre los cristales de cuarzo (figuras 171 a y b, (F)). La goetita al crecer lo hace dejando espacios cuya superficie libre exhibe los nódulos aludidos (figuras 172 a y 173). Las caras que se apoyaron sobre los cristales de cuarzo son lisas. La figura 172 b representa la distribución del Fe por su radiación característica K_{α} .

Las superficies en contacto con los cristales de cuarzo, reproducen los contornos de éstos, mientras que, por su cara opuesta -es decir, hacia donde crecieron libremente- acaban, como se ha dicho, en las formas redondeadas oolíticas. En la figura 167 a se registra este hecho: sobre la goetita (D) aparecen marcadas las caras del cristal o cristales de cuarzo que estuvieron en su contacto ocupando el hueco (B), y que se desprendieron a consecuencia de la rotura; por el contrario, la superficie libre (A) pudo desarrollar libremente las formas oolíticas. La figura 169 ilustra este hecho a mayores aumentos y la fractura de una de estas láminas. La falta de cohesión entre el cuarzo y la goetita es bien manifiesta en la figura 174. La goetita (F), por cierto, aparece mineralizada con cinabrio (C).

Estos hechos estructurales observados, y el que muestra la figura 175 en la que la goetita (F) aparece depositada sobre un defecto existente en el cristal de cuarzo, prueban el carácter no singenético de los minerales goetita y cuarzo.

En zonas donde la mineralización por goetita es escasa, los agregados se desarrollan sobre cristales de la roca soporte en forma de oolitos individualizados o agrupados en pequeño número (figuras 176 a, 176 b, 182 a, 182 b y 183 a), algunos de los cuales -como (A) de la figura 176 b- aparecen incompletos o rotos, y huecos. También el (A) de la misma figura se muestra incompleto y a través de la "ventana" puede apreciarse la arista del cristal de cuarzo (Q), sobre el cual se desarrolló. En cuanto a su tamaño es muy variado, oscilando entre 4 micrómetros para el (D) y 0,2 micrómetros para el (E).

Aspecto de gran interés, para la interpretación genésica de la goetita, es el hecho de que sobre su superficie aparezcan huellas de cristales de cuarzo (figuras 177 a, 178 a y 178 c). La figura 177 a corresponde a una zona densamente mineralizada por goetita. De la masa de ésta emergen una serie de cristales de cuarzo (A, B, C y D), a la vez que se observan una serie de huellas (E, F, G). La huella (E) corresponde a la parte superior del cristal (A), que se rompió y desprendió en parte. Las huellas reproducen bien algunos detalles de los cristales "molde" (figuras 177 b y 178 b), pero las superficies libres de la huella (figura 177 c, E) presentan la porosidad propia de la goetita, que no es un mineral compacto, sino un compuesto precipitado en el seno de un medio acuoso.

Es interesante otro detalle observado sobre la figura 177 a: el cristal de cuarzo (A) presenta un contorno poligonal en su cara izquierda, que delimita una zona con defectos (figura 177 d) del propio cristal. El contorno poligonal puede interpretarse como el contacto del cristal (A) con otro contiguo y roto (parte izquierda de la figura 177 d). La solución de la que precipitó la goetita pu-

do acceder por ese contacto hasta los defectos, en los que precipitó los pequeños cristales que se observan. El contacto se "selló" por los bordes dejando marcado su contorno.

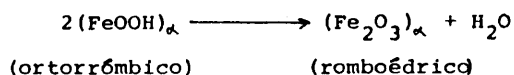
Se han observado pequeñas masas de estructura laminar (figuras 179, 180 y 181); la goetita aparece en estos casos débilmente mineralizada por cinabrio (C). A veces la variedad morfológica de la goetita se ha llegado a sorprender en una misma zona, registrándose todas las estructuras comentadas (laminar, oolítica, celosía y acicular) (figura 185 a y b) a, b, c, d. La aparición conjunta de tantas formas debe de ser contemplada, naturalmente, cualquiera que sea la hipótesis genésica.

El espectacular y hermoso fenómeno del "erizamiento" al que se ha aludido, se ha recogido en las figuras 184 a y b y 186 a y b. El fenómeno es muy rápido, prácticamente instantáneo y se produce, como se ha dicho, cuando el haz de electrones incide sobre la goetita; una vez producido, la nueva forma se estabiliza. La figura 187 a presenta un cristal de cuarzo (Q) recubierto por una leve mineralización de goetita, que sufrió este rapidísimo erizamiento. A mayores aumentos los agregados de goetita ya transformados ("erizados") aparecen como se recogen en la figura 187 b. Insistiendo durante 8 minutos con el haz a 20 KV la imagen no se modificó (figura 187 c), lo que indica la estabilidad de la nueva forma.

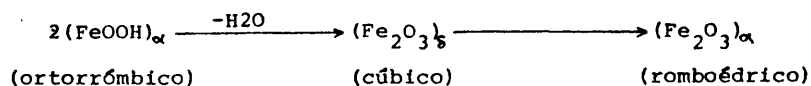
La transformación tiene lugar, en general, en superficies libres (figuras 182 b, 183 b y 184 b) y sobre agregados pequeños, y, con más dificultad, sobre otras más compactas, como son por ejemplo, algunas de las superficies de huellas de los cristales de cuarzo con que estuvieron en contacto (figuras 188 a y b). No obstante,

en las figuras 188 c y 188 d, se muestra esta transformación también sobre este tipo de superficies. La estructura transformada (figuras 184 b, 185 c, 189 a y b y 190 a) está constituida por unos agregados de cristales de aspecto cilíndrico o prismático en disposición radial o arborescente. Esta transformación visible, provocada por la acción del haz de electrones incidente en el SEM, puede explicarse bien porque se trate de una transformación alotrópica, o bien de una transformación química; en ambos casos sería necesaria la energía del haz electrónico, bien como energía de activación, bien como energía de transformación. Sin embargo, teniendo en cuenta la estabilidad de las nuevas formas, debería pensarse más en una activación. Conviene subrayar que todo tiene lugar en un vacío elevado (10^{-6} Torr).

No se ha encontrado referencia alguna a una transformación alotrópica de la goetita en estas condiciones (67). No así en cuanto a una transformación química; la bibliografía (68) (69) (70) refiere que la goetita puede transformarse a hematites por pérdida parcial de agua en su molécula original (3.1.2. b), según la ecuación:



Algunos autores (71) señalan que sobre todo en goetitas mal cristalizadas -mal formadas- como es el caso de las naturales, esta transformación se realiza previa formación de maghemita, según:



Este tipo de reacciones, conocidas con el nombre de reacciones topotácticas, no se habían puesto de manifiesto con anterioridad en la forma aquí descubierta. Las condiciones en que se ha producido -elevación local de la temperatura por la incidencia del haz de electrones focalizado y muy baja presión ambiente- podrían haber debilitado el enlace OH y facilitado el desprendimiento del H_2O formada.

Se ha provocado la misma transformación observada en la goetita de la mena de Chóvar, en otras goetitas naturales, y tuvo lugar de forma idéntica, lo cual apoya la interpretación dada. Así, las figuras 167 b y c son comparables, salvando el tamaño, a las formas oolíticas encontradas en la mena de Chóvar. Las figuras 190 c, d y e, muestran la estructura acicular observada en otras goetitas, y son equiparables a las presentadas en las figuras 190 a, 185 a y 190 b.

El microanálisis por Espectros de Energía (EDS), ha permitido completar el estudio de la mena, al ser reconocidos nuevos constituyentes minoritarios no detectados con anterioridad, así como al conocer la existencia de elementos en solución sólida en los constituyentes tanto mayoritarios como minoritarios, hecho que también deberá ser contemplado en cualquier hipótesis genésica.

En efecto, se ha señalado en 3.3.3.b la existencia de una íntima relación entre el cuarzo y el silicoaluminato de potasio (muskovita). El estudio de las superficies de rotura no sólo ha permitido detectarlos asociados, sino que su análisis por EDS, ha permitido comprobar su relación genésica.

En la figura 191 a se observa un frente de diminutos cristales idiomórficos de cuarzo, sobre los cuales aparece un constitu-

yente laminar (M). El análisis EDS (figura 191 c) se obtuvo de la superficie del cristal (Y) (figura 191 b) y revela la existencia de aluminio. En la imagen de la figura 192 a vuelven a aparecer esas formas laminares (M) entre cristales de cuarzo maclados (Q).

El microanálisis EDS sobre el cristal (A) (figura 192 b) ha permitido comprobar la existencia de los elementos aluminio y potasio sobre estos cristales. Volviendo sobre la figura 191 b se puede explicar el resultado de este análisis ya que los cristales de cuarzo pueden estar recubiertos de una lámina bastante coherente de un silicato o silicoaluminato (obsérvese en los cristales Q de la figura 191 b algunos contornos descostrados). La estructura laminar del silicoaluminato de potasio es evidente en las figuras 193 a y b y 194 a y b. El microanálisis (figura 194 c) revela la existencia de Fe en este constituyente.

Otra sustancia encontrada, en forma de cristales prismáticos de caras rectangulares (figuras 195 a y b) se ha identificado por microanálisis (figura 195 c) también como un aluminosilicato que aparece asociado a cristales idiomórficos de cuarzo (figuras 196 a y b) ligeramente mineralizados por cinabrio. La composición química y su forma cristalina permiten pensar que se trata de un aluminosilicato del grupo de la andalucita (Al_2SiO_5).

Entre granos o cristales de cuarzo puede encontrarse también rutilo (figura 197 a, B). El cristal de rutilo de la figura 197 a, (B) exhibe una superficie de rotura, cuyo detalle se da en la figura 197 b. El microanálisis EDS de esta partícula confirma su composición (figura 197 c).

Se ha encontrado psilomelana $(\text{Ba}, \text{H}_2\text{O})_2\text{Mn}_5\text{O}_{10}$, figura (198 a,

(Ps)) en masas aparentemente amorfas, depositadas sobre granos de cuarzo (Q). A mayores aumentos, se resuelven como formadas por la asociación no compacta de numerosas partículas redondeadas (figura 198 b). En la figura 198 c se muestra el resultado de su análisis.

La baritina SO_4Ba , por el contrario, aparece en cristales generalmente bien formados, como crecidos de una solución, no precipitados. La figura 199 a muestra la aparición de masas de baritina, B, hay también cristales idiomórficos de baritina (T) que se detallan en la figura 199 b. Es interesante la formación encontrada en el punto registrado en la figura 200 a (B), cuyo detalle puede verse en la figura 200 b en forma de macla en libro. La figura 201 registra otro tipo de maclado en la baritina, así como el crecimiento alrededor de una dislocación helicoidal. Estos cristales han sido identificados como baritina por microanálisis EDS, (figuras 199 c y 200 c).

La presencia de pirolusita (MnO_2) ha sido detectada en agregados muy parecidos a los descritos para la psilomelana pero, a diferencia de la anterior, sobre la pirolusita se han encontrado huellas que reproducen la forma de los cristales de cuarzo sobre los que se formó (figura 202 a). En este caso la pirolusita aparece (P) junto a cristales de cuarzo rotos (Q). A pesar de las huellas, la capacidad de moldeado de la pirolusita es muy pequeña. Este compuesto de manganeso se encontró también junto a baritina (figura 203 a, C), los detalles superficiales de las "huellas" da idea de su pequeña capacidad de moldeado frente al cristal soporte (figura 203 b y c). El análisis EDS (figura 202 b) identificó esta pirolusita.

Del mismo modo que la goetita fue mineralizada por cinabrio, la pirolusita resultó alcanzada por éste. El conjunto exhibe análoga estructura y disposición relativa de ambos minerales; es decir, el cinabrio se dispone sobre la pirolusita, que, a su vez, lo había hecho sobre el cuarzo (figura 204 a). El cinabrio (C) se presenta también en la misma forma microcristalina (figura 204 b), que se resuelve en cristales poliédricos como los observados en las figuras 153 a y b.

Todos estos hechos apoyan la idea de que estos minerales -pirolusita, psilomelana y baritina- no son singenéticos con el cinabrio mineralizante, sino que se depositaron por precipitación a partir de soluciones acuosas con anterioridad a la llegada del sulfuro de mercurio.

e) Observación de muestras atacadas químicamente por vía húmeda.

Los antecedentes consultados sobre el ataque selectivo del cinabrio en menas de mercurio, con reactivos químicos convencionales de vía húmeda (62), sugirieron la idea de realizar el ataque de muestras de Chóvar mineralizadas por cinabrio, con el fin de estudiar la modificación que sufre la estructura de esta mena a medida que avanza el proceso de ataque, que afectará, también, a los otros minerales constituyentes.

Se prepararon dos soluciones de ácido nítrico, en presencia de ión cloruro, como reactivos de ataque:

- 1) 100 cm^3 de $\text{NO}_3\text{H}_{(1/1)}$ + 5 cm^3 de $\text{ClH}_{(\text{conc.})}$
- 2) 75 cm^3 de $\text{NO}_3\text{H}_{(\text{conc.})}$ + 25 cm^3 de $\text{ClH}_{(\text{conc.})}$ (3/1)

El ataque de las muestras se realizó a temperatura ambiente (25 °C), y en tres fases o etapas. Al final de cada una de éstas, las muestras se lavaron con agua abundante y alcohol agitando con ultrasonidos; una vez secas, se metalizaron de nuevo, por sputtering, y se observaron en el SEM.

El estudio de la evolución del ataque, ha permitido conocer nuevos aspectos sobre la estructura de la mena de Chóvar.

Las imágenes de las figuras 205 a, 206, 207 a y 208 a corresponden a las zonas parcialmente mineralizadas con cinabrio recogidas en las figuras 148 a, 149 a, 150 a y 151 a. Después de un primer ataque de 15 segundos muestran un esqueleto constituido por agregados idiomórficos de cristallitos de cuarzo con abundantes espacios intercristalinos. La disolución del cinabrio con la solución lixiviante 1), ha puesto de manifiesto nuevos agregados que se encontraban recubiertos por aquél, como es el caso de los cristales (Q) en las figuras 206, 207 a y 208 a, o detalles superficiales ocultos por el depósito disuelto (figuras 148 a y 205 b). La mineralización por cinabrio fue pues, posterior a la recristalización de los detritus que consolidó la roca soporte de Chóvar.

Las zonas de la mena donde la mineralización por cinabrio era más intensa (figuras 150 a y 151 a), aparecen después de los primeros 15 segundos de ataque (figuras 207 a y 208 a) conteniendo aún SHg en proceso de disolución (C). Después del segundo y tercer periodos de lixiviación (5 y 15 minutos, respectivamente, figuras 207 b y 208 b), el cinabrio desaparece, la estructura resultante es más limpia y se acentúa su carácter poroso.

Otro de los aspectos que ha quedado manifiesto por la diso-

lución selectiva del cinabrio es la resistencia del cuarzo y la goetita frente al reactivo lixivante (solución 1), hecho a tener en cuenta para un posible tratamiento hidrometalúrgico del concentrado.

El cinabrio que mineralizaba la goetita (figura 161 a) se disolvió totalmente, después de los primeros 15 segundos de ataque, mientras la goetita aparece inalterada (figura 209 a), aunque se haya desprendido parcialmente. Análogamente ocurrió en la zona que se muestra en la figura 160, si se compara con la figura 210 a. La eliminación parcial del cinabrio ha descubierto la goetita, que se encontraba cubierta por aquél antes del ataque.

Después del segundo periodo de lixiviación (5 minutos), la goetita (F) sigue inalterada (figura 209 b), mientras que, prácticamente, se agota el cinabrio (figura 210 c).

Al término del último periodo de ataque con la solución 1 (15 minutos), que supone un tiempo total de 20 minutos + 15 segundos, a temperatura ambiente, la goetita sigue inalterada (figuras 209 c y 210 e). El cinabrio ha sido disuelto totalmente apareciendo los cristales soporte (figura 210 d), cubiertos con un residuo (S) (figura 210 f), probablemente de azufre elemental, debido a la oxidación del S^{2-} .

El ataque enérgico por agua regia ($3 NO_3H_{(conc.)} + 1 ClH_{(conc.)}$) ha permitido seguir el proceso de disolución de la pirolusita. La figura 211 a, obtenida después de un periodo de ataque de 15 segundos, permite apreciar notables cambios en su estructura, si la comparamos con la figura 203 b (muestra sin atacar). En efecto, sobre la figura 211 b (detalle de la anterior) se observa cómo parte de la masa de MnO_2 que constituía la huella -marcada A- en la fi-

gura 203 c, ha sido en parte disuelta. El ataque prolongado durante 2 minutos (tiempo total 2 minutos + 15 segundos), aumentó la disolución de la pirolusita (figura 211 c); las masas que constituían las huellas A y C en la figura 203 b, han desaparecido casi por completo, en la figura 211 d se refleja el resultado del ataque sobre la huella A. Como era de esperar, al desaparecer la pirolusita van quedando al descubierto los cristales de cuarzo soporte (figura 211 e). La figura 211 b permite comprobar que, con anterioridad al ataque, los dos cristales de cuarzo se encontraban totalmente cubiertos de MnO_2 (ver también figuras 211 a y 211 c). Evidentemente la pirolusita se depositó sobre el cuarzo recristalizado. Las figuras 212 a y b muestran el resultado del ataque durante 15 segundos, y dos minutos más, respectivamente, en la zona previamente registrada en la figura 204 a, donde había una mineralización por cinabrio sobre pirolusita. La severidad del ataque se manifiesta no sólo por la gran alteración de la estructura inicial, sino por la aparición de numerosas partículas de azufre elemental sobre la baritina que no se ve afectada por el proceso.

Las figuras 213 a y b, obtenidas de la misma zona que la figura 199 a, después de 15 segundos y 2 minutos de ataque, respectivamente, no muestran notables diferencias. Se observaron únicamente unas partículas de S elemental (figura 213 c) formado por oxidación del S^{2-} . Llama la atención su cristalinidad (formas poliédricas).

f) Descomposición pirolítica.

Se realizó a diferentes temperaturas, con el fin de obser-

var las transformaciones experimentadas por los diferentes minerales que constituyen la mena.

Como es sabido, la descomposición pirolítica origina en las menas de mercurio, una fuerte y rápida destrucción de la estructura original, bien por la descomposición del cinabrio o bien por la rotura de los propios cristales de cuarzo, como consecuencia del choque térmico, todo lo cual da lugar a la aparición de un finísimo detritus que lleva a la formación de los llamados hollines, producto originado durante la condensación de los vapores de mercurio (62), y de agua, junto con los polvos finos.

Las figuras 214 a y 215 a muestran dos puntos mineralizados con cinabrio en su estructura inicial. El calentamiento a 650°C provocó la descomposición del sulfuro de mercurio quedando las estructuras residuales recogidas en las figuras 214 b y 215 b.

La desaparición del SHg, fue sólo parcial debido a que el tratamiento no fue severo ni por la temperatura alcanzada ni por el tiempo durado.

La figura 216 muestra el espectro del análisis EDS, realizado sobre la masa resultante del ataque, y confirma la existencia, aún, de cinabrio.

Al aumentar la temperatura, aumenta el grado de desmoronamiento de los agregados de cuarzo que constituyen la roca soporte. Ya en muestras calentadas a 600 °C, se detectaron pequeñas grietas en los cristales de cuarzo. En la figura 217 a se pueden observar dos cristales de cuarzo -marcados Q- débilmente mineralizados por cinabrio. A mayores aumentos (figura 217 b), se aprecia una pequeña fisura (señalada con una flecha), así como la presencia de

pequeños detritus (A).

El calentamiento a mayor temperatura (750 °C), provoca una mayor descomposición del cinabrio (figura 218 a). A mayores aumentos (figura 218 b) se observan en los cristales de cuarzo las grietas producidas.

Los ensayos realizados a las temperaturas de 850 °C y 900 °C, muestran el mismo resultado de agrietamiento del cuarzo con producción de detritus, pero con efectos más acentuados (figuras 219 a, 219 b, 220 a y b).

Aparte de dilataciones y contracciones no compensadas que pueden producir tensiones de origen térmico, hay otras razones de índole cristalográfica (transformación alotrópica) para la fisuración (en esta mena no hay cinabrio intracrystalino).

Cuando el cuarzo SiO_2 (trigonal, trapezoidal) se calienta por encima de 573 °C, sufre una modificación en su ordenación atómica, que no supone rotura de enlaces Si-O, pero provoca la formación de cuarzo hipertérmico $(\text{SiO}_2)_p$ (72); las consecuencias de esta transformación son la variación del índice de refracción, de la distancia interatómica y la disminución de su densidad (mayor volumen específico).

Cuando la temperatura alcanzada es próxima a los 860 °C a 1 atmósfera de presión, el cuarzo sufre una transformación estructural como consecuencia de una reordenación lenta, y reversible, conocida con el nombre de polimorfismo enantrópico que da lugar a la aparición de la fase tridimita (ortorrómbico-bipiramidal) (73).

3.4. Conclusiones parciales (composición y macroestructura).

- 1.- En la mena de Chóvar se han detectado Al, Si, S, Cl, K, Ca como elementos ligeros, y Ti, Mn, Fe, Cu, As, Sr, Zr, Sb, Ba y Hg como elementos pesados.
- 2.- Los análisis semicuantitativos permiten clasificar esos elementos según su abundancia. Así, los elementos Al, Si, Ca, Ti, Ba, S y Hg son mayoritarios; los elementos Fe, Sr, Sb son minoritarios, y el Cl, Mn, Cu, As, Zr son elementos traza.
- 3.- Los minerales mayoritarios son: Cuarzo como principal constituyente de la ganga, y cinabrio como mineral de interés económico.
- 4.- Se ha encontrado, e identificado, goetita y hematites.
- 5.- El cinabrio mineraliza de forma diseminada la argilita y, muy minoritariamente, la goetita.
- 6.- Se ha encontrado también pirolusita con morfología dendrítica.
- 7.- También la pirolusita aparece mineralizada por cinabrio de forma muy diseminada.
- 8.- La rotura de las muestras se produce, preferentemente, en la interfaces cuarzo-cinabrio o goetita-cinabrio.

3.5. Conclusiones parciales (microestructura).

- 1.- La roca soporte de la mineralización en la mena de Chóvar, está formada, fundamentalmente por agregación poco consolidada de cristales de cuarzo -idiomórficos o no- y presenta abundante porosidad.
- 2.- Asociado al cuarzo, existe un silicoaluminato de potasio (muskovita) cuyo origen pudiera ser, la alteración de una ortosa.

- 3.- Algunas de las pequeñas masas de silicoaluminato de potasio que se sitúan en posición intercrystalina con respecto al cuarzo, tienen Fe en su composición.
- 4.- Se han encontrado pequeños cristalitos de circón, sobre los que el análisis da también Al.
- 5.- Existe rutilo que se encuentra en pequeña proporción y en posición intracrystalina con respecto al cuarzo, junto al silicoaluminato. Suele aparecer idiomórfico.
- 6.- Se ha encontrado hematites entre los cristales de cuarzo. Este mineral suele estar asociado al mineral silicoaluminato de potasio, de estructura fibroso-laminar.
- 7.- Abundan, relativamente, pequeños cristales de baritina formados sobre el cuarzo.
- 8.- No faltan los minerales de manganeso pirolusita y psilomelana, que se encuentran en pequeñas masas redondeadas.
- 9.- El mineral goetita, es estructuralmente poroso y adopta formas muy variadas.
- 10.- En los poros de la goetita, se ha detectado la presencia no sólo de los minerales ya citados (baritina, silicoaluminato) sino de otros más minoritarios como calcita, cloruro de níquel, óxidos mixtos de calcio y circonio, y partículas de plata nativa.
- 11.- Se detecta la asociación mineralógica cuarzo-aluminosilicato de potasio, que se presenta en cristales idiomórficos de base rectangular. Su forma y composición permite situarla en la familia de la andalucita.

- 12.- En vista de la estructura de tan compleja mena y de la disposición relativa de los diferentes minerales, se propone una secuencia para la aparición de la goetita, pirolusita y psilomelana.
- 13.- Se detecta la transformación topotáctica de la goetita como consecuencia de su descomposición y deshidratación en vacío, energéticamente activada por el haz de electrones del SEM, transformación que conduce a la formación de hematites.
- 14.- El cinabrio, en forma de agregados deleznales, de pequeños cristales poliédricos, recubre parcialmente tanto cristales de cuarzo, como masas de goetita, pirolusita y silicoaluminato. En ningún caso se ha encontrado invertido este depósito.
- 15.- Se confirma el carácter no sinérgico de los minerales cuarzo, goetita y cinabrio, que, además, no presentan cohesión o adherencia alguna entre sí.
- 16.- No se ha encontrado mercurio elemental en la mena de Chóvar.
- 17.- Los hechos estructurales y analíticos reseñados aconsejan la vía húmeda para el posible beneficio del Hg contenido por las siguientes razones:
- 1) Facilidad de separación de la ganga del mineral, por la falta de cohesión con el soporte y la deleznabilidad del cinabrio.
 - 2) Fácil flotación del cinabrio como proceso de concentración; recomendable en cualquier caso e imprescindible para menas relativamente pobres.
 - 3) Fácil y selectiva disolución del cinabrio en ciertos

reactivos, frente a los otros minerales existentes en la mena de Chóvar.

- 4) Inviabilidad económica de la pirolisis por la crisis energética y por previsible problema especialmente grave de hollines.
- 5) Versatilidad en la recuperación del Hg de las soluciones obtenidas por lixiviación, a partir de las cuales se puede obtener directamente el metal o el compuesto de mercurio de mayor interés.

4. GENESIS DE LA MENA DE CHÓVAR.

4.1. Antecedentes sobre las ideas genésicas de los yacimientos de mercurio (mineral cinabrio).

La información bibliográfica ha sido muy amplia y ha permitido componer el resumen de las diversas hipótesis que se expone a continuación por orden cronológico. Unicamente se ha encontrado un trabajo relativo al origen del yacimiento de Chóvar, que, después de nuestro estudio, se debe descartar.

4.1.1. Hipótesis hidrotermal.

Son las más extendidas. Proponen que los depósitos de cinabrio se formaron por depósito del sulfuro desde soluciones acuosas mineralizantes que lo transportaban. Estas soluciones eran de origen profundo, y ácidas o alcalinas.

Christy (1.879) (74) señalaba ya que importantes hechos geológicos, como pueden ser la lixiviación del SHg por agentes químicos (soluciones acuosas de sulfuros alcalinos o carbonatos), estaban restando importancia a la teoría de la sublimación como generadora de yacimientos cinabríferos. Este autor discutía las dos hipótesis, la hidrotermal y la de sublimación. Estudió diferentes yacimientos de cinabrio, entre los que incluye el de Nueva Almadén, y encuentra en este yacimiento una gran relación entre el cinabrio y los carbonatos, afirmando que ello es un buen argumento en contra de la hipótesis genésica de sublimación.

Para Christy la presencia de SNa_2 , SK_2 , NH_3 , NaOH y KOH , en las aguas (soluciones alcalinas), facilitan la lixiviación del

SHg, el cual precipita de las mismas cuando estas soluciones se ponen en contacto con soluciones ricas en SH_2 , CO_3H_2 o S. Comenta que las causas principales que provocan la deposición del cinabrio son:

- a) Reacciones de neutralización de las soluciones alcalinas por ácido carbónico o sulfhídrico.
- b) Descenso de la temperatura.

Este autor sintetiza cinabrio a partir de SHg amorfo, con soluciones saturadas de potasa en ácido sulfhídrico a 180 °C y una "presión de 150 litros". Con estos resultados, Christy se pregunta cuál de las dos hipótesis es la más probable, e indica: "Puesto que en el interior de la tierra existe temperatura suficiente como para volatilizar, y suficiente número de fisuras para mineralizar por recondensación, y la gran proximidad de estos procesos a rocas ígneas, podría ser muy probable la hipótesis por sublimación. Pero también es probable que los depósitos de cinabrio sean el resultado del ataque del SHg existente en las rocas ígneas por agentes lixiviantes y de su transporte hacia el exterior". Opina que la mayoría de los yacimientos no se pueden explicar por la sublimación; sin embargo, el SHg es soluble a temperaturas moderadas en soluciones alcalinas que, al sufrir un descenso de temperatura y de presión, dan lugar al depósito del SHg cristalino.

Le Conte (1.883) (75) fue partidario de la hipótesis hidrotermal; las vénulas y el modo de yacer del cinabrio indican, según él, que han sido formados a partir de soluciones mineralizantes. El fenómeno actual del depósito de cinabrio que se observaba en Sulfur Bank y Steamboat Spring, disipan, según él, cualquier duda sobre el fenómeno hidrotermal. Este autor es partidario del depósito conjunto de cuarzo y cinabrio (singenetismo). Hace una crítica a Rollan

(1.878) (142), quien, después de haber estudiado el fenómeno de Sulfur Bank, seguía siendo partidario de la teoría de la mineralización a partir de vapores y emanaciones de mercurio.

Le Conte hacía referencia al trabajo de Christy (1.879) sobre la solubilidad del SHg en diversas soluciones a temperaturas y presiones elevadas, en cuyos ensayos la solubilidad del SHg aumenta con el contenido de álcalis en la solución.

Como causas del depósito del SHg, indica el descenso de la temperatura y de la presión, y la presencia de materia orgánica como agente reductor, circunstancias que provocan la precipitación del SHg de las soluciones que lo contienen; igualmente la disolución por aguas superficiales produciría el depósito de SHg.

Le Conte no era partidario de soluciones mineralizantes inmóviles como agentes formadores de depósitos minerales. Para este autor las soluciones que ascendían en regiones volcánicas y encontrado con rocas metamórficas, serían las más importantes por estar a temperaturas y presiones elevadas; la existencia de carbonatos y sulfuros alcalinos facilitarían el transporte. Clasificó las formas de yacer de las mineralizaciones como: filones fisurados, filones incipientes, fisuras brechadas, filones de sustitución, filones de contacto y yacimientos irregulares.

Kuss (1.887) (76) admitió la mineralización por vía hidrotermal para el yacimiento de Almadén. Para este autor, la teoría de la sublimación postulada por él mismo no le parecía aplicable a este yacimiento después de una segunda visita a las famosas minas. Prefirió admitir que la mineralización de la roca se produjo por soluciones acuosas a presiones y temperaturas elevadas, con exce-

so de SH_2 .

Becker (1.887) (77) no fue partidario de la teoría de la sustitución del cuarzo por el cinabrio postulada por Casiano del Prado para la mineralización de Almadén; argumentaba que es muy difícil encontrar venas de un mineral obtenido por sustitución del otro y, cuando esto ocurre, el que ha sido reemplazado muestra, por sus ángulos redondeados, haber sufrido una corrosión manifiesta. Para este autor, el cuarzo y el cinabrio fueron depositados desde la misma solución (singenéticos), por lo cual no fue posible la sustitución del cuarzo por el cinabrio. En este trabajo, se recoge una réplica del Sr. Cortazar, que acepta mejor la teoría de sustitución que la sedimentación simultánea.

Calderón Arana (1.894) (78), hizo referencia a los trabajos realizados por Schrauf (1.891), y por Becker (1.887). Para él, el hecho de que el cinabrio aparezca asociado a rocas eruptivas, podría ser una coincidencia geológica, ya que las rocas, unas veces son de carácter ácido y otras básico, o asociadas a lavas volcánicas de la era terciaria. Citaba la teoría de geólogos americanos de su época, que sugerían que fenómenos osmóticos eran agentes productores de yacimientos minerales. Fue partidario de la teoría que postula la formación de yacimientos a expensas de materiales dispersos en las rocas cercanas; no lo fue de la teoría de Becker sobre el depósito conjunto de cinabrio y cuarzo. Comentaba un trabajo del Sr. Fernández Navarro, según el cual, después de haber observado unas muestras de cinabrio, llegaba a la conclusión de que éste -el cinabrio- se depositó posteriormente a la recristalización del cuarzo.

Pösepňý (1.895) (79), en un primer trabajo, recopiló las ideas genésicas del momento, concluyendo que los yacimientos se formaron por el ascenso y descenso de aguas circulantes o por la acción de reacciones de metamorfismo (metasomatismo). En un segundo trabajo (80), estudió el origen de los depósitos de mercurio de la costa del Pacífico de USA, y concluyó que el sulfuro de mercurio y el mercurio elemental, son las principales especies minerales allí depositadas. El SHg lo hizo solo, o como material cementante de cuarzo o calcita; la mineralización se realizó siempre sobre material preexistente, nunca reemplazaba a las fases presentes. Los depósitos de SHg aparecen, según este autor:

- a) Como vénulas ocupando grietas e intersticios.
- b) Donde la roca original se disolvió (corrosión).
- c) En sedimentos.
- d) Entre esquistos y arcillas.
- e) Como constituyentes de riolitas.

En estas mineralizaciones, el cinabrio -opinaba- se concentra a medida que se profundiza. Hacía referencia a la opinión de otros autores sobre la existencia de mercurio elemental, sin combinarse con el S en las soluciones acuosas. Declaraba que el Hg accede por sublimación, reduciendo al SH_2 y combinándose con el S resultante en la solución, pudiendo ser posteriormente depositado como SHg por enfriamiento o dilución de la solución acuosa. El exceso de Hg elemental procede, para este autor, por sublimación de su vapor. Hacía referencia al trabajo de Christy (1.879), que demuestra el proceso genésico del SHg. Señalaba que la presencia de metacinabrio está justificada por la precipitación súbita del sulfuro desde la solución; la presencia de hidrocarburos podría jus-

tificar, para este autor, la precipitación del cinabrio y la formación de mercurio nativo.

Villarello (1.906) (81), estudió la génesis de los yacimientos de mercurio de Méjico. Indicaba que el conocimiento geológico no basta para la explicación de la génesis de yacimientos minerales, debiéndose recurrir al conocimiento químico, y señalaba que ambas ciencias son complementarias. Según él, para estudiar los yacimientos mercuriales se deben de tener en cuenta los siguientes datos:

- a) Asociaciones de otros minerales con los de mercurio.
- b) Desprendimiento de gases.

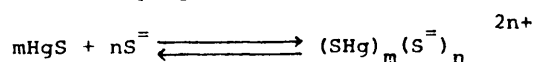
La composición de las aguas termo-minerales existentes en algunos criaderos de mercurio, pueden ayudar, según este autor, a comprender el origen de estos depósitos. Para él, una solución que contuviese ácido carbónico, sulfuro sódico, sulfato y tiosulfato o carbonato sódico, podría disolver perfectamente a todos los minerales que se encuentran generalmente en los criaderos de mercurio. La mineralización de Palomas según Villarello es de edad triásica; el cuarzo y el cinabrio están íntimamente relacionados, por lo cual desecha por completo la teoría de la sublimación. La mineralización de Híztuzco, además de presentar cinabrio tiene metacinabrio, yeso, azufre, piritita y livingstonita. Para él, la asociación SHg , CO_3Ca (calcita) revelaba que este criadero no se había formado por sublimación sino, por aguas termominerales. En la segunda parte del trabajo intentaba buscar la causa de la formación de estos depósitos mercuriales de edad reciente, estudiando su génesis a partir de soluciones termominerales. Asociaba la existencia de fumarolas, que llevan vapor de agua con CO_3H_2 y SH_2 disueltos, a la generación de yacimientos. Por descenso de la temperatura y de la pre-

sión, se formarían aguas sulfurosas que son las que brotan en los manantiales calientes, atacando la roca en su recorrido y enriqueciéndose con diferentes productos. Su ascenso las enfría y disminuye la presión, lo que produciría el depósito de los minerales pirita, calcita, sulfuros metálicos y cinabrio. Las aguas sulfurosas -en realidad sulfhídricas- podrían originar igualmente yacimientos minerales si se diluyesen por aguas superficiales, por ejemplo. La presencia de oxígeno disuelto puede originar la aparición de azufre elemental.

Finalmente concluía que las mineralizaciones de Palomas y Hitzuzco son debidas al depósito del SHg en presencia de sulfuros alcalinos.

Cortese (1.904) (82) durante su estancia en Venezuela observó cinabrio de gran pureza cristalina y brillo, asociado a geiseres, lo que le llevaba a la conclusión de que ese cinabrio estaba allí porque el SHg había sido transportado por el vapor de agua cuyo contenido en sulfuros alcalinos es elevado. El cinabrio se depositaría cuando la temperatura y la presión disminuyesen y, las sales alcalinas se descomponían. Para Cortese los yacimientos de California y Monte Amiata tienen el mismo origen.

Knox (1.906) (83) estudió la acción de los iones $S^{=}$ sobre el sulfuro de mercurio. Propuso que la solubilidad del SHg en SNa_2 es debida a la formación del complejo:

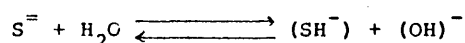


Al ser prácticamente insoluble en SHNa, sólo era el ión $S^{=}$ el que actúa en el proceso de disolución.

Los resultados que obtuvo son:

- 1) Al aumentar la concentración de SNa_2 (2 ó 3 m/l), la solubilidad del SHg aumenta (1,144 m/l).
- 2) También aumenta la solubilidad del metacinabrio.
- 3) La velocidad con que el sulfuro de mercurio negro (metacinabrio) se transforma en cinabrio (rojo) aumenta al aumentar la concentración de SNa_2 .

Indicaba que al aumentar la temperatura, desciende la solubilidad del SHg en SNa_2 , pues se favorecía la hidrólisis del SNa_2 , disminuyendo la concentración del $\text{S}^{=}$ en el medio.



Por el contrario, al aumentar la concentración de $(\text{OH})^-$ disminuye la hidrólisis del SNa_2 , por lo que aumenta la concentración de iones $\text{S}^{=}$ en el medio, favoreciendo así la disolución del SHg.

Estudió, igualmente, la influencia de otros sulfuros como el SK_2 y SBa . Los resultados que obtiene son parecidos en ambos casos.

Las conclusiones finales a que llegaba este autor eran:

- 1- Los sulfuros rojo y negro son solubles en SNa_2 , siendo el más soluble el cinabrio.
- 2- Al aumentar la temperatura disminuye la solubilidad.
- 3- Al aumentar la concentración de iones $(\text{OH})^-$ aumenta la solubilidad del SHg y se favorece el paso de SHg negro a SHg rojo.
- 4- La solubilidad encontrada para el SHg en S_2Na_2 es la mitad que en SNa_2 .

Demaret (1.904) (84), que hizo un completo estudio de los minerales de mercurio existentes en todo el mundo, al tratar la génesis de los yacimientos, se refería al trabajo de Becker (77) di-

ciendo: "El origen principal del cinabrio es el asiento profundo de las rocas graníticas que cubren los centros de actividad volcánica. El cinabrio proviene del fondo de la tierra, en épocas recientes; en forma de soluciones hidrotermales, se transportó como sulfuro doble de mercurio y sodio o amoníaco. El SHg se precipita por descenso de la temperatura y/o de la presión, o por la presencia de materia orgánica bituminosa".

Este autor comenta que el cinabrio mineralizó en forma general la roca preexistente (Storck-Works) o impregnó los sedimentos, sin efectuar sustitución alguna.

Lotti (1.909) (85), realizó un estudio de los yacimientos cinabríferos de las Alpujarras (Granada). Comentaba que "el cinabrio, como demuestra la experiencia, está siempre depositado sobre una roca porosa, o sobre rocas que, por dilución de uno de sus constituyentes, se originan nuevos caminos por donde las soluciones mineralizantes de cinabrio pueden pasar".

Según este autor, los yacimientos alpujarrenses no son más antiguos que la era terciaria, ya que el cinabrio mineraliza las calizas triásicas. Sugería que las calizas habían sido corroídas por las soluciones ácidas de cinabrio y de éstas se separó el Hg. Finalizaba diciendo que los yacimientos de las Alpujarras no son filonianos, ni estratiformes, y que están formados por las impregnación de una roca porosa calcárea.

Allen, Crenshaw y Merwin (1.912) (86), en relación con el hidrotermalismo, indican que cualquiera de las dos formas de sulfuro de mercurio -cinabrio y metacinabrio- se disuelven muy rápidamente en soluciones saturadas de Na_2S o de K_2S , y en mezcla de ambos

(20% Na_2S + 35% SK_2). Señalan que si el SHg se trata con exceso de SNa_2 el bermellón obtenido posee una tonalidad más oscura que el obtenido al tratar el SHg con $\text{S}(\text{NH}_4)_2$. Estudian también el comportamiento del SHg en soluciones de tiosulfatos solubles, con el fin de justificar la génesis de los yacimientos cinabríferos. Para estos autores, desde un punto de vista geológico, la hipótesis de que el cinabrio puede provenir de soluciones alcalinas es convincente. Señalan que el mineral cinabrio es de carácter primario y que el metacinabrio es de origen secundario.

Broderick (1.916) (87) señala que los yacimientos de minerales de mercurio son consecuencia de la precipitación de éstos a partir de soluciones acuosas ácidas oxidantes profundas. Menciona que las soluciones clorurantes disuelven mayor cantidad de SHg que las sulfatantes, pues éstas apenas disuelven SHg. De las soluciones cloruradas en presencia de algunos sulfuros alcalinos precipitaría el SHg. Si hubiere materia orgánica, gases reductores y SH_2 , aparecerían Cl_2Hg , SHg y Hg metálico. En presencia de calcita -dice- se precipitan oxiclорuros de las soluciones ácidas.

Emmons (1.917) (88), indica que la teoría del anticlinal puede ser de gran importancia y ayuda en la prospección de yacimientos de mercurio. La presencia de materia bituminosa es para este autor causa de la precipitación del SHg a partir de soluciones acuosas.

Gould (1.921) (89) describe la mina de Almadén, y opina que la génesis del cinabrio es debida a la sustitución de la cuarcita.

Ransome (1.921) (90) al estudiar la mena de Almadén y la asociación del cinabrio con la roca soporte, llega a la conclusión de

que el cinabrio reemplaza al cuarzo (recristalizado como cuarcita, debido a soluciones acuosas minerales). Opina que los cristales de cuarzo son corroídos por el propio cinabrio. La aparición de inclusiones intracrystalinas en el cuarzo detrítico es consecuencia de fuerzas externas (no señala su origen). Para este autor, la sericita es anterior al depósito del cinabrio, ya que se encuentra en algunos puntos sustituida por éste.

Cropp (1.922)(91), estudia los yacimientos cinabríferos de Puhípuhi (USA), e indica que son debidos a la acción de las aguas termales (geiseres), soluciones hidrotermales, que llevan sílice y mercurio disueltos. Las variaciones de las condiciones de equilibrio provocarían la precipitación conjunta de sílice y cinabrio.

Van der Veen (1.924)(92) hace referencia al trabajo realizado por Ransome (1.921), e indica que en la mena de Almadén existen rocas ígneas. Está de acuerdo con la teoría de éste sobre el reemplazamiento de la sericita. Señala que el cuarzo joven se ha formado al mismo tiempo que el cinabrio.

Fábrega (1.926)(93) es más partidario de la teoría termosifónica que de la hidrotermal "per ascensum", como origen de los yacimientos de cinabrio. El yacimiento de Almadén (Ciudad Real), es para este autor consecuencia de la acción de soluciones acuosas de origen termosifónico.

López Perea (1.927)(94), hizo un estudio de los criaderos de cinabrio de las Alpujarras (Granada), en línea con el realizado por Lotti (1.909). Sobre el origen del cinabrio comenta: "La circunstancia de asegurar la existencia de azogue en los ensayos practicados en algunos trozos de pórfido y su modo de yacer en las cali-

zas, permiten suponer que estos criaderos son de origen coetáneo con la erupción porfídica, combinada con acciones de origen externo, consistente en procesos de disolución y precipitación de compuestos de Hg (SHg) en el seno de aguas cargadas con sustancias orgánicas de descomposición".

Banchetti (1.932) (95), señala que las hipótesis neumatolítica o por sublimación han sido abandonadas por varias razones, pero, en especial porque la correlación entre la ganga y el mineral hacen pensar en una mineralización por soluciones acuosas. Después de hacer algunas consideraciones sobre la solubilidad del SHg en SO_4H_2 -bajo la posibilidad de que las soluciones de SO_4H_2 existan en la naturaleza, al igual que SO_4Ca - comenta que el origen idatógeno (hidrotermal) (Schrauf 1.891) puede ser interpretado recurriendo a la precipitación del SHg por SH_2 existente en soluciones de Cl_2Hg (Mier 1.872) o bien debido a la solubilidad del SHg en sulfuros alcalinos (Christy 1.879), teoría defendida por Becker (1.887). Cree que el agua termal natural que contienen sulfuros y carbonatos alcalinos de sodio, pueden disolver el SHg profundo existente, dando lugar al sulfuro complejo (S_2HgSNa_2). Estas soluciones al ascender hacia la superficie, precipitarían el sulfuro por dilución, descenso de la temperatura u otras razones. Expone que ésta no es la única posibilidad sobre la génesis del cinabrio, ya que, según Spirek (1.903), el Hg que se encuentra en una solución acuosa de SO_4Hg puede ser precipitado por la acción de polisulfuro alcalinos o alcalinotérreos. Banchetti dice que la teoría de Spirek puede resumirse así: Soluciones de sulfúrico y sulfuros alcalinos con Hg y Fe en presencia de SH_2 atacaron la roca calcárea, lo que provocó la precipitación del SHg y la formación de nuevos polisulfu-

ros alcalinos. La existencia de polisulfuro cálcico es, para Spirek, necesaria, pues si no existiese no precipitaría SHg amorfo. La formación de la calcita se explica porque el bicarbonato de calcio soluble, cuando varían las condiciones del medio, formará calcita (CO_3Ca), con desprendimiento de anhídrido carbónico (CO_2) en el depósito de cinabrio. La solución se habría formado por la acción volcánica que es la causante de la formación de la serpentina; el agua sulfurada se oxidaría por el aire produciéndose SO_4H_2 que solubilizaría el SHg de la roca.

Según Banchetti, D'Achiardi (1.925) considera la hipótesis de Spirek como la más acertada, aunque no está de acuerdo con la formación de la calcita. Explica la formación conjunta como consecuencia de que la fracción arcillosa no cubrió por completo el cinabrio, por lo que una parte de éste pasó a la solución como sulfuro doble de mercurio y calcio; posteriormente, de la solución, al interior de la calcita por la acción del CO_2 del medio, (el CO_2 precipita calcita que ocluye al cinabrio). Comenta igualmente este autor que Lotti atribuye al yacimiento de Monte Amiata un origen por soluciones sulfúricas.

Banchetti hace una crítica de estas hipótesis afirmando que la teoría de Spirek según la cual el origen de la solución mineral es paralela a la formación de la serpentina no es sostenible, ya que el cinabrio del yacimiento de Monte Amiata es masivo y no se encuentra cinabrio en las grandes masas de serpentina. En cuanto a las ideas de Lotti y Becker, comenta que la formación de sulfúrico por oxidación de las aguas sulfuradas originales, por la acción del aire, no le satisface. Hace referencia al trabajo de Broderick (1.916) que afirma la imposibilidad del transporte de Hg en

la solución sulfúrica, ya que el SO_4Hg se hidrolizaría dando lugar a la aparición de una sal insoluble, si no hubiera suficiente SO_4H_2 en exceso. No admite la presencia de SH_2 conjuntamente con la solución de SO_4Hg como afirma Spirek, indicando que una pequeña cantidad de SH_2 provocaría primero la precipitación de SHg amorfo; comenta después que la precipitación del SHg por el S_3Ca no puede admitirse.

Al no aceptar Banchetti una serie de aspectos de la teoría de Spirek, propone la siguiente hipótesis genésica: la solución mineralizante se formó por el ataque de un SHg por ácido sulfúrico, o por la oxidación de soluciones mercuriales alcalinas ascendentes, lo cual originaría vías de ascenso, neutralizándose y precipitando SHg , al atravesar las soluciones ácidas las rocas calcáreas. En esta neutralización se forma sulfuro ácido de calcio que transforma el SHg amorfo inicial en cinabrio. Alude a la hipótesis de De Toso (1.915), que no puede explicar la formación de yeso como producto de la solución mineral neutra, recurriendo a la acción de tio-bacterias, que ejercen una acción oxidante sobre el SH_2 , transformándolo en SO_4H_2 que ataca la calcita (CO_3Ca), lo que provoca la aparición del yeso. Banchetti, recoge las críticas de Bargagli-Pettuchi (1.917) que señalan la imposibilidad de que existan tiobacterias en soluciones antisépticas como son las mercuriales, recurriendo a la presencia de ozono para explicar la existencia del SO_4H_2 , por ozonización del ácido sulfhídrico y la aparición del yeso.

A las teorías hasta ahora expuestas les falta a nuestro entender, rigor científico actual, por lo cual resultan una especie de capricho para el que valen todos los argumentos, sin datos ex-

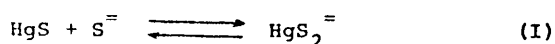
perimentales que prueben los hechos o supuestos.

Bernewitz (1.937) (96) en un trabajo de recopilación sobre las menas de mercurio existentes en Estados Unidos, se refería a la hipótesis de Schuette (1.936), quien proponía como origen del mineral, el magma, más que soluciones alcalinas mineralizantes ascendentes, y comentaba que el cinabrio se habría formado en estas menas sobre una roca preexistente, pizarras, lechos solidificados, arcillas o basaltos.

Dreyer (1.940) (97), contrastando el fenómeno natural que provoca el depósito de cinabrio con los experimentos de laboratorio, con el mismo propósito, indica que los grandes yacimientos de cinabrio se formaron a partir de soluciones hidrotermales calientes cuya temperatura puede variar desde 100°C a 150°C y presiones máximas de 1 atmósfera. El autor cita una serie de condiciones, reproducibles en el laboratorio, que justifican los hechos. Igualmente indica que Christy fue el primer científico que relacionó el proceso de preparación del cinabrio por vía húmeda con los depósitos naturales de este mineral. Sugiere también que los productos bituminosos están relacionados con la deposición hidrotermal. La semejanza entre los procesos naturales y los experimentales, en lo que respecta a la precipitación del sufuro rojo, dejan sin valor, según este autor, a la hipótesis de la mineralización por sublimación.

Dreyer opina que la hipótesis de Becker, continuadora de la de Christy, es la única que puede justificar las mineralizaciones de mercurio a partir de soluciones alcalinas. Cita a Knox como el primer investigador que determina la constante del equilibrio (I),

señalando que la solubilidad del SHg en soluciones de sulfuro sódico estaría justificada por la formación de un complejo soluble, el R_2HgS_2 -siendo R un catión alcalino- según el equilibrio:



Estudiando los desplazamientos del equilibrio cuando varían las diferentes condiciones del medio, Dreyer enumera las causas de la precipitación del SHg, que pueden resumirse así: a) enfriamiento; b) disminución de la presión que puede provocar el escape de gases con pérdida de disolvente y precipitación del SHg; c) aumento de la acidez como consecuencia de reacciones de oxidación sufridas por las soluciones al alcanzar éstas, zonas superficiales; d) efecto de la roca soporte sobre las soluciones mineralizantes; e) efecto de dilución por aguas profundas, o juveniles, sobresaturadas (efecto semejante al c); f) evaporación del disolvente concentrando la solución hasta saturación, lo que origina una precipitación del sulfuro de mercurio.

Fahey y Flecher (1.940) (98), criticando el trabajo de Dreyer (1.940), indican que, al aumentar la acidez de las soluciones, no se produce la precipitación del sulfuro de mercurio; igualmente, dicen que la existencia de carbón (materia orgánica carbonizada) no es la causa de la precipitación del Hg metálico, como afirma Dreyer, y que el cuarzo y cinabrio no son sinérgicos.

Raynaud (1.941) (99), realiza un estudio de la mena de Almadén, indicando que el yacimiento comprende tres bandas de cuarcitas silíceas, encajadas en el esquisto del mismo periodo geológico; señala que fue la cuarcita y no el esquisto la mineralizada por vía hidrotermal. Cita los trabajos realizados sobre Almadén

por C. del Prado (1.855), Becker (1.887), Ransome (1.921) y Van der Veen (1.924). Es partidario del estudio de Ransome, indicando que, como consecuencia de la acción hidrotermal sobre la roca cuarcítica de formación anterior, ésta tuvo que soportar fenómenos endógenos (deformación) que provocaron la formación de fisuras que favorecieron la llegada de la solución hidrotermal, lo cual provocó una sustitución parcial del cuarzo y de la sericita intersticial. Se refiere a la opinión de Ransome acerca de que el cuarzo no ha recristalizado totalmente en esta mena, y afirma que la sericita es anterior a la llegada de la solución mineralizante, pero no contemporánea con el cuarzo, ya que observa cristales de cuarzo "corroídos".

Para este autor no se encuentra justificación para la presencia del Hg nativo. Concluye que, de acuerdo con la clasificación genésica adoptada por Lindgren para el yacimiento de Almadén, se puede considerar como un yacimiento epitermal de baja presión, formado a temperaturas entre 50°C y 200°C.

Fraser, Wilson y Hendry (1.943) (100), propusieron un origen hidrotermal, tomando como referencia los manantiales calientes existentes en el distrito de Coso Mountains (California). Comentan que fuentes termales del distrito son de reciente actividad volcánica, existiendo algunas fumarolas que, actualmente (1.943), lixivian y alteran la roca, depositando S nativo y minerales de Fe y Al y, posiblemente, cinabrio. Observan una gran alteración sulfatante de las rocas silíceas existentes. Comentan el hecho de que los análisis no hayan acusado la presencia de SHg, aunque sí se detecta su presencia en los gases que emanan.

Johnson (1.943) (101) realizó un estudio completo sobre la mineralización de cinabrio en el mundo, citando minerales y usos. El trabajo se refiere a la forma en que aparece el cinabrio en los depósitos minerales. Indica que los yacimientos de mercurio aparecen en distintas rocas de muy diferentes edades. Señala que los yacimientos son más frecuentes en regiones de gran actividad volcánica reciente. Para este autor, todo el mercurio proviene de la solidificación de las rocas ígneas. Opina que la mayor parte de los yacimientos se han formado por soluciones alcalinas ascendentes de las que se depositó por: a) cambios en la presión y temperatura; b) dilución (mezcla de soluciones); c) reacciones de las soluciones con la roca; d) otras causas. Se inspira en diferentes autores en relación con la causa del depósito del SHg: Lindgren (1.933), Emmons (1.940), Batemann (1.942) y Schuette (1.930).

Johnson considera que el origen primario está en el magma de las rocas ígneas, y que fue transportado hasta el lugar de depósito en soluciones alcalinas. También atribuye la formación de los minerales a un enfriamiento, dilución, descenso de la presión, materia orgánica o reactivos gaseosos. El depósito se hacía sobre rocas preexistentes y en espacios intersticiales. Igualmente señala que los minerales que forman los yacimientos son primarios y que los secundarios son más bien raros. Se inspira en Ransome (1.921) para sugerir que los yacimientos de mercurio son epitermales, superficiales, formados a presiones moderadas y temperaturas entre 50°C y 200°C.

Este mismo autor, propone un origen hidrotermal para los yacimientos de Almadén e Idria (102). Las soluciones mineralizantes de Almadén, dice, disolverían el cuarzo, lo que originaría un in-

cremento en la porosidad de la roca. El SiO_2 disuelto precipitó posteriormente, y al mismo tiempo que el cinabrio. En cuanto a la formación del yacimiento de Idria, hace referencia a soluciones mineralizantes sin aclarar su naturaleza.

Mclaren (1.943) (103) hizo un estudio sobre la historia química, beneficio y usos del mercurio, así como la forma de yacer. Referente a la génesis de los yacimientos, generaliza de forma imprecisa: el cinabrio se sitúa en rocas de edad terciaria o de reciente actividad volcánica. Opina que los depósitos se formaron en la superficie a bajas presiones y temperaturas moderadas.

Bailey (1.946) (104) realizó un estudio sobre los yacimientos de mercurio del distrito de Sonoma (California, USA). Indica que el SHg y el Hg se depositaron desde soluciones hidrotermales que consiguieron zonas de fuerte fracturación. Suelen estar asociadas a serpentinas, pero también hay mineralización en zonas sin serpentina. Hace notar que la actividad actual difiere de la que dio origen a la transformación de la serpentina en roca silicocarbonatada y de la que se depositó el cinabrio. Comenta que las soluciones termales actuales se diferencian de las originales en la acidez, en su contenido en ión amonio y en la casi ausencia de mercurio, amén de un muy bajo contenido en silicio.

En otro trabajo, Bailey (1.959) (105) indica que los filones espumosos o esponjosos ("froth veins") de cinabrio son consecuencia de la propiedad de inmiscibilidad que poseen las soluciones de origen hidrotermal (?), fenómeno geológico que, según el autor, es semejante a la inmiscibilidad que posee el agua y el aceite, y que permite explicar la aparición de este tipo de filones.

Bennett (1.948) (106) hace una breve reseña histórica de las minas de Almadén, refiriéndose a la mineralización y geología. Señala que sus rocas son pizarras y cuarcitas silúricas y devónicas, muy deformadas; las capas más delgadas de cuarcita se encuentran brechadas. La mineralización básica, según el autor, es de época terciaria. Las soluciones mineralizantes fueron ascendentes y enfriaron muy lentamente, ya que no existen cambios apreciables en la cristalinidad del cinabrio. La materia orgánica carbonizada, dice, podría actuar como catalizador en el depósito mineral. La parte superior del Anticlinal pudo ser corroída, lo cual ha servido de sumidero en el terreno arcilloso contiguo. Se muestra de acuerdo con la hipótesis genésica de Schuette.

Para Menéndez y Puget (1.949) (107), el mineral de Almadén es consecuencia de la precipitación del SHg a partir de soluciones alcalinas, que transportaban Hg como sulfuro complejo de mercurio y sodio. La precipitación del cinabrio se produciría por la acción de los hidrocarburos y por el enfriamiento de las soluciones hidrotermales.

Krauskopf (1.951) (108), realiza un intenso y profundo estudio físico-químico-termodinámico sobre el transporte del cinabrio en fluidos filonianos. El transporte pudo producirse: a) en soluciones de sulfuros alcalinos como HgS^- ; b) como cloruro volátil en la fase vapor; y c) como Hg vapor. La imposibilidad de transporte en soluciones ácidas o neutras, como ácido sulfomercurico, es más problemática. El transporte como sulfuro en soluciones sobresaturadas, o como una dispersión coloidal (Pollock (132)) también son factibles, pero no pueden ser cuantificados a partir de los datos de que se dispone. Según Krauskopf, los yacimientos se

habrían formado a presiones inferiores a las 30 atmósferas y temperaturas comprendidas entre 80°C y 250°C. Para él, los fluídos más probables son aquellos que tienen exceso de $S^{=}$ y están en medios alcalinos, ya que los iones $S^{=}$ sólo son estables en presencia de ión hidróxido. En estas soluciones el Hg está como $HgS^{=}$. Esta hipótesis fue primeramente elaborada por Becker (1.887), y apoyada y mejorada por Dreyer (1.940), comprobándose recientemente que los datos obtenidos por Thompson y White (1.955) no concuerdan con los de Dreyer. Para Krauskopf se trataría de un proceso netamente químico para el que se podrían delimitar cuantitativamente las condiciones físico-químicas del depósito de HgS. Da los siguientes valores :

Producto de solubilidad del SHg:

SHg rojo (cinabrio) = 7×10^{-53}

SHg negro (metacinabrio) = 3×10^{-52}

(Treadwell y Schufelberger (1.946)).

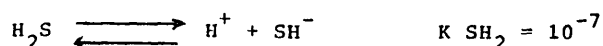
Solubilidad del SHg.

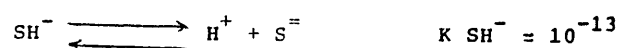
1×10^{-18} gramos/litro a 25°C (Verhoogen)

$10^{-22,67}$ gramos/litro a 18°C (Kolthoff)

El acepta el valor de 10^{-22} g/l a temperatura ordinaria. En agua saturada con CO_2 a 25 °C y 1 atmósfera de presión, la solubilidad es 1.000 veces mayor.

Constante de ionización del ácido sulfhídrico: (Kubli 1.946)





Krauskopf comenta lo difícil que es fijar la composición y el estado físico de un fluido mineralizante, capaz de transportar Hg a temperaturas tan elevadas como 250 °C y presiones mayores de 30 atmósferas. En cuanto al mecanismo de depósito del SHg, acude a los ya propuestos: descenso de la temperatura o de la presión, dilución, o modificación de la acidez.

Este autor recapitula así las posibilidades:

- 1) El mercurio pudo ser transportado en solución simple siendo sólo los iones del agua los que afectaban su solubilidad.
- 2) El SHg pudo ser transportado como sulfuro complejo, precipitando como sulfuro simple cuando la concentración del $\text{S}^{=2}$ se redujera.
- 3) El transporte del SHg como ácido sulfomercúrico HgH_2S_2 , supone una precipitación del SHg por desprendimiento de SH_2 .
- 4) El mercurio pudo ser transportado como ión complejo clorurado, precipitando el Hg como SHg por dilución de la solución en presencia de $\text{S}^{=2}$.
- 5) El Hg pudo ser transportado en solución que también tuviera SH_2 disuelto. El SHg precipitaría a altas temperaturas, ya que el SH_2 es poco soluble y está poco ionizado.
- 6) En la posibilidad de transporte en solución conjunta con SH_2 hay que considerar la posible reacción del SH_2 con otros gases.
- 7) El mercurio pudo ser transportado en fase vapor como Cl_2Hg , precipitando del vapor por enfriamiento y condensación en fase sólida.

- 8) El mercurio pudo ser transportado en fase vapor como mercurio libre, acompañado de vapor de azufre, pudiendo ser depositado el SHg bien directamente por reacción entre ambos, o bien que pudiera estar en equilibrio con el vapor.

Las críticas de Krauskopf a estos posibles mecanismos se centran sobre los siguientes puntos:

1) Solubilidad del SHg

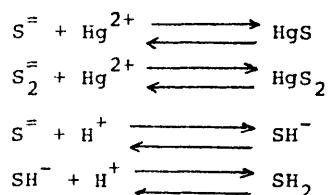
Si la solubilidad del SHg en agua con CO₂ atmosférico es de 10⁻²¹ mol/l a temperatura ordinaria, y según los cálculos realizados por Verhoogen la solubilidad a 100°C es 100 veces mayor, a esta temperatura una solución saturada contendría 10⁻¹⁹ Mol/l, es decir, 2,32x10⁻¹⁷ gramos/litro; luego, para depositar 1 Tm. de SHg serían necesarios AGOTAR 4,29x10²² litros de solución que presentaran aproximadamente 100 veces el agua contenida en los océanos.

(Si se estima que el volumen de agua existente en la hidrósfera (109) es de 1,37x10²⁴ litros, y el mar Mediterráneo tiene un volumen de agua de 4,5x10¹⁸ litros y teniendo en cuenta la solubilidad del cinabrio a 100°C, para disolver una Tm de SHg serían necesarios, a 100°C, 10.000 mares Mediterráneos, lo que significa que para precipitar, por ejemplo, las 600.000 Tm de mineral de cinabrio que se han calculado para el yacimiento de Almadén, teniendo en cuenta las reservas y el mineral extraído hasta la fecha desde épocas remotas (romanos), sería necesario que hubieran circulado por el mismo punto (Almadén) un total de 6.000 millones de mares Mediterráneos, es decir 6x10⁶ veces el agua de toda la hidrósfera)



2) Solubilidad en soluciones de sulfuros alcalinos.

Los equilibrios en soluciones acuosas mercuriales sulfuradas pueden escribirse así:



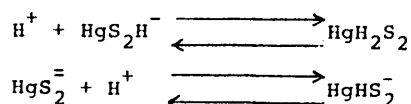
Knox (1.906) y Saukov (1.946) determinaron la solubilidad, Dreyer (1.940) discute el mecanismo y Garrel (1.944) propone una forma de calcular la solubilidad en agua de cualquier sulfuro metálico en exceso de iones S^{\equiv} a varios pH. Teniendo en cuenta estos estudios, las soluciones neutras que contengan 0,10 moles/litro de S disuelto (en forma de SH^-) podría disolver 7×10^{-9} moles/l de mercurio. Si el S disuelto fuera de 0,001 moles/litro y el pH de 8,5, se podría transportar la misma cantidad.

La solubilidad del SHg, incluso en soluciones de sulfuros alcalinos, es muy pequeña. A 300°C, puede ser la centésima parte de la dada anteriormente; a pesar de esto, según Krauskopf, podrían existir concentraciones que permitieran un transporte apreciable de SHg.

3) Formación del ácido sulfomercurico.

Los trabajos de Treadwell y Schufelberger (1.946) son una variante de las hipótesis de Knox y Saukov, ya que utilizan los datos a partir del ácido sulfomercurico HgH_2S_2 .

Los equilibrios que establecen son:



y deducen que la solubilidad del SHg en una solución 0,05 M de SNa₂ es de 0,0223 g/50ml a 17°C, y de 0,01680 g/50ml a 57°C; la solubilidad, pues, decrece al aumentar la temperatura.

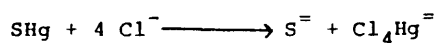
Calculando la solubilidad en función de la variación del pH, obtiene:

pH	solubilidad (mol/l)
1	3×10^{-7}
4	id.
7	1×10^{-5}
13	1×10^{-2}

Estos resultados indican que el transporte del SHg no es problema a cualquier valor de pH, pues el Hg podrá estar disuelto en forma de S_2Hg^- , S_2HgH_2 o S_2HgH^- en soluciones alcalinas, ácidas o neutras, respectivamente. Krauskopf comenta que, así como los datos sobre la solubilidad para $\text{pH} < 7$ son aceptables, la existencia del S_2HgH_2 no es creíble.

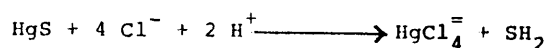
4) Transporte en forma de iones complejos clorurados.

El mercurio forma una gran variedad de iones complejos con iones haluro; los más estables son los de fórmula general HgX_4^- en exceso de haluro. En relación con la formación de depósitos minerales, Krauskopf comenta que el complejo Cl_4Hg^- es estable, luego el SHg será soluble en solución conteniendo Cl^- según la ecuación:



Si la solución fuese ácida y existiese suficiente exceso de Cl^- ,

la formación del SH_2 favorecería la solubilidad del SHg según:



Según este autor, estas condiciones de elevada concentración en Cl^- , a pH bajo, pueden existir en la naturaleza, por lo que podría explicarse por este mecanismo el transporte de SHg.

5) Ionización del SH_2 .

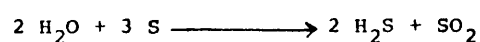
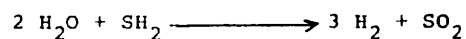
La concentración de S^{2-} por ionización del SH_2 es insuficiente para que precipite el SHg, por la baja solubilidad del H_2S a elevada temperatura.

6) Solubilidad del SHg en agua.

El SHg es posible que no precipite a elevada temperatura, ya que el SH_2 es muy poco soluble, pero a 25°C la concentración del mismo en agua sí sería suficiente como para precipitar SHg.

7) Reacción del SH_2 con otros gases.

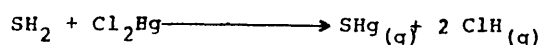
Hace referencia a las posibles reacciones del SH_2 y el S con H_2O (vapor) según:



Indica que las fumarolas geiserianas producen SO_2 a elevada temperatura y a bajas temperaturas SH_2 , y señala que si el SH_2 se oxidase a elevada temperatura, se favorecería la disolución del SHg.

8) Volatilidad del Cl_2Hg .

El autor comenta que el cloruro mercurico es lo suficientemente volátil y estable en fase vapor con respecto al SHg , como para que el mercurio pudiera haber sido transportado de esta forma, precipitando sulfuro cuando el haluro condensase, según:



indica que el transporte del Hg hubiera sido más efectivo si no existieran líquidos filonianos, y si el fluido fuese vapor solamente.

9) Inestabilidad térmica del SHg .

Cita los trabajos de Allen y colaboradores, y de Rinse, señalando que el SHg a 300°C está totalmente disociado en S y Hg.

Igualmente comenta que la gran volatilidad del Hg metálico y del Cl_2Hg podría explicar que el SHg se hubiese separado de los otros sulfuros metálicos, a temperaturas a las cuales estos sulfuros habrían precipitado. Destaca que los otros sulfuros se depositarían en zonas calientes, mientras que el SHg se formaría en las regiones frías.

Krauskopf cita también como posibles, otros mecanismos que suponen la formación de soluciones sobresaturadas y de dispersiones de coloides.

Thompson (1.954) (110), aplicó las ideas de Krauskopf a la formación de los yacimientos mercuríferos de Terlingua (Texas, USA).

E.M.M. (1.956) (111), que realizó un estudio histórico-geológico-

gico de las minas de Almadén, propone en cuanto a su génesis, que las soluciones mercuriales llegaron posteriormente a la consolidación de la roca, e impregnaron la cuarcita y la brecha feldespática. No hace referencia ni al origen de estas soluciones, ni a las causas que provocaron el depósito del SHg.

Dickson y Tunell (1.956) (112), estudiaron las curvas de saturación del cinabrio y metacinabrio en el sistema $\text{SHg-H}_2\text{O-SNa}_2$, a la temperatura de 25°C , y dedujeron, como era de esperar, que el cinabrio y el metacinabrio aumentan su solubilidad cuando la concentración del SNa_2 aumenta. En otro trabajo posterior (113), estudiaron el equilibrio cinabrio-metacinabrio en soluciones saturadas de SHg, en el sistema $\text{SHg-SNa}_2\text{-NaOH}$ y $\text{SNa}_2\text{-SHg-NaOH-H}_2\text{O}$, a temperaturas comprendidas entre 25°C y 75°C . Señalan -otra vez- que la solubilidad del SHg aumenta en presencia de SNa_2 y $\text{SNa}_2\text{-NaOH}$. La solubilidad, tanto del cinabrio como del metacinabrio, disminuye al aumentar la temperatura, pero la del metacinabrio desciende en mayor cuantía.

La dilución de las soluciones saturadas de SHg en presencia de SNa_2 y NaOH provocan la precipitación del SHg; igualmente, la disminución en la concentración del SNa_2 origina el depósito de SHg.

Estos autores hacen referencia a los trabajos realizados por Christy, Becker y Knox sobre la solubilidad del SHg en presencia de sulfuro sódico, por Allen y colaboradores sobre la transformación alotrópica del cinabrio a metacinabrio, y por Becker y Krauskopf sobre los posibles mecanismos de depósito. Las conclusiones finales a las que llegan después de analizar los resultados expe-

rimentales son: a) las soluciones alcalinas de SNa_2 pudieran haber transportado, a efectos geológicos, SHg , lo que habría permitido formar depósitos de este compuesto; b) la dilución de las soluciones mineralizantes darían lugar a la precipitación del SHg disuelto; este mismo efecto se obtendría si la concentración de $\text{S}^{=}$ existente en el medio disminuyera debido a procesos de oxidación.

Dickson y Tunell (1.959) (114), estudian nuevamente la relación cinabrio-metacinabrio, citando a Lindgren (1.933) quien sostuvo que el metacinabrio es un mineral secundario, formado por alteración del cinabrio, lo que está de acuerdo con los resultados experimentales obtenidos por ellos, pues el metacinabrio se deposita cuando la temperatura es elevada por ser el más estable en estas condiciones.

Barnes (1.960) (115) realizó un estudio sobre la solubilidad de los sulfuros metálicos en el sistema $\text{SNa}_2\text{-H}_2\text{O-NaOH}$. La concentración obtenida en la solución por este autor es geológicamente aceptable para explicar el transporte del SZn en condiciones geológicas de presión y temperaturas moderadas.

Berce (1.960) (116), estudió el yacimiento cinabrífero de Idria, señalando que, aunque el cinabrio es químicamente muy resistente, la acción de fenómenos físico-químicos y tectónicos, produjeron una disolución y reprecipitación del cinabrio en otros lugares. Para este autor la presencia de mercurio nativo se debería a las reacciones secundarias sufridas por el cinabrio; el cinabrio en este yacimiento reemplazó al cuarzo. El depósito del SHg y del Hg es debido a procesos hipergénicos sufridos por soluciones mineralizantes.

Di Colbertaldo y Slavick (1.961) (117), también estudiaron el yacimiento de Idria, y opinan que la roca encajante, calcárea y dolomítica, fue mineralizada por sustitución. La génesis que proponen para este yacimiento, es la acción de soluciones profundas, procedentes de un batolito terciario. El yacimiento lo catalogan como hidrotermal secundario de regeneración epitermal, del tipo storwork y de sustitución en el terciario, del tipo Almadén.

Fedorchuk, Kostyleva, Labuntseva y Maslova (1.963) (118) estudiaron la composición de los minerales de Hg-Sb en Asia Central y en la Costa del Pacífico. Para estos autores el depósito del SHg se produjo a partir de soluciones acuosas. La presencia de inclusiones líquidas y gaseosas en el cuarzo les hace suponer que estas soluciones fueron alcalinas.

Tunell (1.964) (119), ha estudiado los procesos químicos en la formación de yacimientos de mercurio y de mercurio-antimonio en Amadee (California, USA). Opina que el cinabrio y el metacinabrio se depositaron conjuntamente a partir de soluciones alcalinas en presencia de sulfuro sódico, y que el cuarzo y el cinabrio son singenéticos.

Dickson (1.964) (120), realizó un estudio sobre la solubilidad del SHg en presencia de SNa_2 a temperaturas entre 50°C y 250°C , y presiones entre 1 y 1.800 bars., con vistas a su aplicación a escala geológica. El aumento de la presión provoca un descenso del 30% en la solubilidad del SHg; igualmente disminuye la solubilidad cuando la temperatura es de 100°C , volviendo a aumentar a medida que la temperatura aumenta. Para este autor, soluciones alcalinas de sulfuro sódico conteniendo Hg^{++} , precipitarían por des-

censo de la temperatura, el HgS formando así los yacimientos. Estas aguas alcalinas mineralizantes estarían asociadas a una actividad volcánica. Según el mismo Dickson, Almadén e Idria serían una excepción y no pueden ser explicados con su hipótesis genésica.

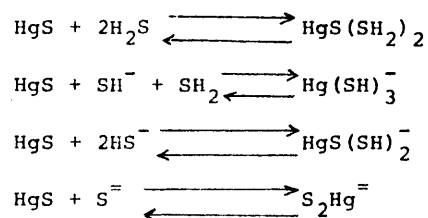
Solé Sabaris (1.965) (14), propone que el yacimiento mineral de Chóvar es el resultado de la acción de aguas mineralizantes de origen epitermal, pero no justifica la procedencia de dichas soluciones, ni explica el proceso de depósito del SHg a partir de las mismas.

Khodakowskiy (1.966) (121) estudia el transporte de metales en soluciones hidrotermales, cuando éstos se encuentran como sulfuros o hidroxisulfuros solubles en las mismas, ya que los sulfuros se pueden disolver en agua en forma de hidrosulfuro $(Me^+(SH)_n^-)^{x-n}$.

El depósito de los sulfuros metálicos a partir de estas soluciones, puede deberse a: 1) Desprendimiento de SH_2 ; 2) oxidación del S^- a S_2^- , S^0 , o SO_4^- ; 3) aumento de la alcalinidad de las soluciones hidrotermales.

Zucchetti (1.966) (60), refiriéndose al yacimiento de Almadén, dice que en zonas ricas en cinabrio depositado sobre los cristales de cuarzo, estos cristales presentan contornos irregulares, como corroídos. También afirma, que el cuarzo es sustituído por el cinabrio en algunos puntos singulares del yacimiento. Apoya la idea de una recristalización de los agregados de cuarzo, en la existencia de microlitos de cinabrio intracrystalino en los agregados idiomórficos de cuarzo. Para este autor la existencia de estratos en la serie geológica (sedimentos) explica la filtración de las soluciones mineralizantes.

Barnes, Romberger y Stemprok (1.967)(122), determinaron la solubilidad del SHg (cinabrio) en soluciones sulfuradas, a diferentes concentraciones de SH^- , para pH entre 3,5 y 7,8, a temperaturas desde 25°C a 200°C, y presiones entre 4 y 14 atmósferas; las concentraciones se midieron por activación neutrónica. Determinaron las constantes de los equilibrios:



μ = potencial químico

Calculan el pH (para $\mu = 1$, a 20°C) para el cual son estables estos complejos y encuentran:

ΔpH ↓	$\text{HgS}(\text{SH}_2)_2$	por debajo de 6,3
	$\text{Hg}(\text{SH})_3^-$	entre 6,3 y 6,89
	$\text{HgS}(\text{SH})_2^-$	8,5
	$\text{HgS}_2^{=2}$	8,5

Los complejos $\text{SHg}(\text{SH})_2^-$ y $\text{S}_2\text{Hg}^{=2}$ pueden existir por encima de $\text{pH}=6,89$ según sean las concentraciones de SH_2 , SH^- y $\text{S}^{=2}$.

Comentan que la máxima solubilidad medida se sitúa entre 25°C y 200°C, siendo de 950 mg/l a 25°C, y de 4.300 mg/l a 200°C. En general, entre 25°C y 200°C, en sistemas isócoros e isoquímicos se incrementa la solubilidad de 4 a 7 veces en soluciones de bisulfuro; el incremento en solución de SH_2 , es el doble que en soluciones de SH^- .

Señalan que, de acuerdo con esto, el transporte del mercurio para formar depósitos, habría sido por soluciones mineralizantes donde estuviera presente el complejo bisulfurado y las soluciones fuesen fuertemente alcalinas. El Hg estaría en forma del complejo HgS_2^- , lo que desde el punto de vista geológico sería posible, ya que entre 100°C y 200°C existen soluciones sulfuradas neutras o alcalinas. La existencia de los complejos sulfhidratos o sulfuros sería importante para poder explicar la génesis de yacimientos mercuriales. En relación con ello, Barnes y Czernansky (1.967) determinaron que son necesarias concentraciones de 10 p.p.m. para que pueda formarse un yacimiento mineral. Czernansky (1.959) había ya determinado que los sulfuros son muy poco solubles entre 25°C y 600°C (por debajo de 1 p.p.m. a excepción de soluciones muy ácidas). Pero, al formarse complejos sulfurados, esta solubilidad puede aumentar considerablemente. Igualmente se refieren a los trabajos de Dreyer (1.954) y Dickson (1.964). Barnes y colaboradores, que también hacen referencia a los trabajos de Dreyer (1.954) y Dickson (1.964), concluyen que las condiciones termodinámicas que pudieran haber permitido la formación de yacimientos de cinabrio, fueron temperaturas comprendidas entre 100°C y 200°C y presiones entre 1 y 30 atmósferas. Discuten las condiciones químicas de depósito del cinabrio a partir de los trabajos de Tunell (1.964), White (1.967), Barnes y Czernansky (1.967) así como el trabajo de Krauskopf (1.951), tras estudiar la estabilidad de los complejos a diferentes pH y otras variables que puedan provocar la presencia del cinabrio desde estas soluciones. El transporte hidrotermal a la concentración de 1 p.p.m., estimada necesaria, según se ha dicho, para formar yacimientos, se lograría gracias a la formación de los complejos bi-

sulfuro y sulfuro, en soluciones alcalinas. Así, pues, el transporte del cinabrio en soluciones acuosas, como complejo sulfurado y bisulfurado, sería posible en condiciones geológicas de 100°C a 200°C y pH netros o alcalinos.

Moiseyev (1.968) (123), al estudiar la localización, estructura y paragénesis de los depósitos de Wilburg Spring (California, USA), sugiere que el depósito de cinabrio tuvo lugar a partir de aguas termales, por una elevación de la concentración de SH_2 y de la temperatura. De los datos termodinámicos obtenidos sobre la estabilidad del complejo $\text{S}_2\text{Hg}^{=}$, y su constante de disociación, así como de otras variables, deduce que la composición del agua termal de Wilburg Spring pudo haber transportado substancial contenido de mercurio. Los posibles mecanismos de transporte que señala el autor son: a) por debajo de 100°C como sulfuro complejo en solución alcalina o neutra; b) por encima de 250°C como sulfuro complejo en soluciones ácidas y con un muy bajo contenido de SH_2 ; a cualquier temperatura el cinabrio pudo ser transportado como coloide o en suspensión. Opina que la mejor explicación de la mineralización por SHg , es que fuese transportado como sulfuro complejo o como coloide. Hace notar que el SHg se encuentra asociado a zonas de volcanismo, lo que le hace suponer que bien pudo haber procedido del magma, o haberse reabsorbido de sedimentos, como consecuencia de que la temperatura sufre un fuerte incremento (transportado como vapor).

Los hidrocarburos jugaron, según Moiseyev, un gran papel como agentes precipitantes del cinabrio en las últimas etapas de la actividad hidrotermal. Por tratarse de un proceso muy rápido, el tamaño de grano -de cristal- es muy pequeño.

La presencia de coloides pudo haber sido importante en las últimas etapas del transporte del mineral.

Moiseyev hace también un estudio de los trabajos de Dickson (1.964), Pollock (1.944), Thompson (1.954) y Krauskopf (1.951 y 63) acerca del transporte del SHg y de la formación de los depósitos de cinabrio, concluyendo que los responsables de la concentración de las soluciones mineralizantes pueden ser: a) disolución de los vapores de Hg, originados por emanaciones magmáticas, y formación del complejo S_2Hg^- ; b) desorción del SHg contenido en los sedimentos, por una elevación de la temperatura, y una intensificación en la circulación de aguas no juveniles de elevado contenido en sales (salmueras). Ambos procesos están relacionados con actividad ígnea, pero los caminos de acceso de las soluciones mineralizantes fueron diferentes. Los depósitos de mercurio se localizan en zonas poco profundas como consecuencia de un descenso de la temperatura.

Smirnov (1.968) (124), al estudiar la formación de los minerales, indica tres posibilidades: a) aguas juveniles asociadas a un magmatismo basáltico subcortical; b) magmatismo palínogenético asociado a grupos asimilativos en la corteza interna de la tierra; c) aguas profundas producidas por filtraciones no asociadas con el magmatismo.

Helgenson (1.969) (125), dice que la química de los sistemas hidrotermales, puede discutirse a la luz de las propiedades termodinámicas de los minerales, de sus especies iónicas, de los gases, y de las soluciones concentradas de cloruro sódico como agente lixivante. La información contenida en sus tablas le permite calcular la solubilidad de silicatos, sulfuros, sulfatos, carbonatos y

Óxidos en soluciones hidrotermales multicomponentes cuyo contenido en ClNa sea elevado, en condiciones de elevada temperatura y con transporte de materia, por reacciones de metamorfismo (metasomatismo). Después de realizar numerosos cálculos obtiene la solubilidad de silicatos, sulfuros a elevada temperatura, debidas a reacciones de metasomatismo y reemplazamiento.

Henderson (1.969) (126), estudió los depósitos de cinabrio formados como consecuencia de alteraciones hidrotermales de la serpentina. Los depósitos de sulfuro de mercurio los clasifica de acuerdo con las zonas donde se produjeron. La petrología permite, según este autor, encontrar una relación característica en las mineralizaciones conjuntas de serpentina y cinabrio. La alteración de la serpentina por la acción de las aguas hidrotermales, formaría sílice y carbonatos (minerales constituyentes de la ganga); el depósito del sulfuro habría sido contemporáneo a la reacción de las soluciones hidrotermales con la serpentina.

4.1.2. Hipótesis sedimentaria.

Son escasas las referencias que atribuyen a una sedimentación detrítica de sulfuro de mercurio el origen de los yacimientos del mineral cinabrio, y estas referencias no explican el origen del sulfuro de mercurio ni cómo fue movilizado. Por eso se han incluido también en este apartado otros trabajos que pueden estar relacionados con los procesos de sedimentación.

Monasterio y Correa (1.871) (127), al estudiar el yacimiento de Almadén (Ciudad Real), atribuye a una sedimentación por infiltración el origen del yacimiento, ya que su forma de yacer es, se-

gún él, estratigráfica y no filoniana. La mineralización, para este autor, no fue contemporánea a la de las capas silúricas y devónicas. El cinabrio sólo mineraliza las cuarcitas. Otro hecho a destacar según Correa es que, como consecuencia del proceso de infiltración, el cinabrio ha sustituido, en parte, a la sílice que constituía la cuarcita.

Lausen (1.936) (128), al hacer un estudio sobre la existencia de sulfuro de mercurio asociado a oro nativo en las arcillas de Lee Ferry (Arizona, USA), indicaba que, tanto el oro nativo como el mercurio (SHg), son consecuencia del arrastre y sedimentación por la acción de las aguas superficiales. Para este autor la ausencia de cualquier actividad hidrotermal confirma sus observaciones.

Maucher y Saupé (1.967) (129), indican que la estructura sedimentaria que han observado en Almadén en la fase mineral sulfurada de hierro (pirita), está íntimamente relacionada con el depósito de cinabrio, que cristalizó a partir de formas coloidales en los sedimentos (Pollock 1.944 (132)). Destacan la presencia de inclusiones de cinabrio en el interior de las masas de pirita, señalando que estos minerales son anteriores a la consolidación de los sedimentos.

Para Arnold, Maucher y Saupé (1.973) (130), la formación del yacimiento de Almadén hay que explicarla por un proceso de sedimentación. El cinabrio fue anterior a la diagénesis de las rocas encajantes del yacimiento, que provocó la recristalización del detritus de cuarzo.

Para Saupé (1.973) (131) el yacimiento de Almadén es del tipo sedimentario, relacionado con el volcanismo gotlandiano. Justifica la gran riqueza del yacimiento como consecuencia de una preconcentración sedimentaria, asociando la presencia del mercurio metal a fenómenos de absorción sobre las arcillas, y como compuesto organometálico asociado a materia orgánica. Para Saupé la llegada del cinabrio y el cuarzo es anterior a los procesos de consolidación de la roca soporte (cuarcita). Al ser el volcanismo gotlandiano posterior a la mineralización por cinabrio, los focos calientes provocaron corrientes convectivas (hidrotermales) que motivaron una recrystalización del cuarzo y el cinabrio conjuntamente. Los procesos de recrystalización debieran tener lugar después de la llegada del cinabrio por haberse encontrado cristales de cuarzo corroídos por el cinabrio, e inclusiones de cinabrio dentro del cuarzo recrystalizado. Señala finalmente, que los procesos de metamorfismo sufridos por el yacimiento alteraron la roca encajante pero no al cinabrio.

Pollock (1.944) (132), discute la posibilidad del depósito de sulfuro de mercurio desde un estado coloidal. Estos soles de sulfuro de mercurio pudieran haber estado protegidos por la presencia de sílice también en estado coloidal. La precipitación rápida, como coloide, del SHg a partir de soluciones sulfuradas alcalinas, se ha demostrado experimentalmente y es debido a una disminución en la concentración del sulfuro sódico por hidrólisis de esta sal, lo cual provoca un descenso en la solubilidad del SHg. Pollock aclara que con estas ideas no se pretende demostrar que el depósito del SHg en los yacimientos naturales fue consecuencia de la acción de coloides, sino determinar la estabilidad del sol de cinabrio

para que este sulfuro pueda ser precipitado a partir de ellos.

Los factores que afectan a la estabilidad del sulfuro de mercurio coloidal, según este autor, son: el SHg tiene una gran facilidad para ser peptizado, o dispersado como coloide, en presencia de ácido sulfhídrico. La estabilidad del coloide se debe a la absorción del $S^{=}$ o del SH^{-} por aquél, por ello la carga de las partículas coloidales resultantes es negativa. Cuando la carga del coloide se neutraliza, se hace inestable y flocula. La neutralización se produce cuando los soles negativos se unen con otros de carga positiva (cationes procedentes de soluciones electrolíticas), o por contacto con otras partes de carga contraria (cátodo o ánodo). Lógicamente la posibilidad de neutralización más clara sería la acción de electrolitos. Otros factores físicos que pueden producir un cambio en la estabilidad de los soles son la temperatura, la presión, y la dilución. Es notable la inestabilidad que poseen los soles de sulfuro de mercurio a 100°C, en estado diluido, si se encuentran protegidos por sílice también en estado coloidal. Concluye, finalmente, que cuando soles de SHg se les añade geles de sílice como protectores, éstos pueden ser transportados en soluciones electrolíticas de alta concentración en ClNa.

Moiseyev (1.971) (133), ha estudiado los posibles orígenes no magmáticos de los depósitos de mercurio en todo el mundo, y concluye que se explican mejor por sedimentación que por acción magmática. El mercurio, dice, se moviliza de los sedimentos por el calor volcánico (calderas magmáticas) y, bajo condiciones favorables, el metal puede fácilmente concentrarse por la acción de soluciones acuosas hidrotermales de origen superficial, movilizadas por convección. Hace notar que los depósitos de mercurio están

situados en áreas de volcanismo reciente y, en cuanto a la relación con la roca soporte de la mineralización, concluye que son singénéticos.

Alude al trabajo de Jovanovic y Reed (1.968), sobre la movilidad de los iones mercurio en los silicatos indicando que, según estos autores, el mercurio se moviliza en la red de los silicatos, siendo esta movilidad mayor o menor según sea la estructura de los mismos (red cristalográfica). Así, en la muskovita el mercurio puede movilizarse hasta un 97%, en cambio en los granates desciende hasta un 60%.

Moiseyev concluye diciendo que, de acuerdo con los hechos geológicos observados en la naturaleza, en la mayor parte de los yacimientos de mercurio existentes en sedimentos, el mercurio pudiera haber sido movilizado por el calor aportado por calderas magmáticas.

Esta teoría de Moiseyev puede ser rebatida teniendo en cuenta los resultados de las investigaciones realizadas por Ehmann y Lovering (1.976) (134), quienes, estudiando por activación neutrónica muestras de meteoritos condritos y meteoritos alcali y basaltotroilíticos acondritos, revelan la presencia de mercurio en los mismos, así como en muestras de inclusiones basálticas y de alto manto, todo lo cual sugiere que, presumiblemente, entre la parte inferior de la corteza y el alto manto de la Tierra existe una elevada concentración de mercurio.

4.1.3. Impregnación por fase fundida.

Son escasas las referencias bibliográficas que se han encon-

trado sobre la hipótesis magmática como origen de yacimientos de mercurio. Ello indica que la hipótesis de una posible impregnación de la roca soporte por cinabrio en fase fundida (líquida) no está muy extendida. No obstante, se han recogido los autores partidarios de la hipótesis plutonista, referida a yacimientos de cinabrio.

Pellico (1.844) (135), al realizar un estudio geológico sobre la mineralización de mercurio de Usagre (Badajoz), indica que: "El origen que se atribuye a la mayoría de los yacimientos metalíferos es la inyección desde el interior hacia el exterior". Este hecho queda bien claro para el autor, al observar en el pozo "Favorita" (mina de Usagre), una capa de arenisca como escoriificada con manchas de cinabrio en una de sus caras, mientras que en la otra se conserva la textura primitiva sin que se presente ningún tipo de alteración.

Para Ferrer (1.908) (136), los yacimientos mercuríferos de la Alpujarra (Granada) se sitúan en calizas y margas de edad triásica, que fueron inyectadas con cinabrio de origen interno.

López Perea (1.927) (94), estudió también la mineralización de mercurio de la Alpujarra, indicando que las calizas y margas triásicas descansan sobre erupciones porfídicas; sin duda para él, el origen del criadero de mercurio es interno, coetáneo con la erupción porfídica, pero que, posteriormente, sufrió procesos de alteración hidrotermal.

El despertar de la teoría Plutonista aplicada a la génesis de los yacimientos mercuríferos, llegó con los trabajos de F. A. Calvo y J. María Guilemany (1.973-1.980), quienes, después de un profundo estudio bibliográfico comparativo entre las diferentes

teorías e hipótesis genésicas, estudiaron la microestructura de varias menas utilizando técnicas de observación no convencionales (Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), microanálisis por Espectro de Energías (EDS), y Microsonda Electrónica (EPA)), llegaron a la conclusión de que los yacimientos de cinabrio estudiados, son el resultado de la impregnación de rocas cuarcíticas o calizas de montaña -muy porosas- por cinabrio en fase fundida, magmático, de procedencia profunda (137, 138, 139, 140). Estos autores confirmaron su hipótesis por unos primeros ensayos de síntesis de la mena natural.

4.1.4. Impregnación por cinabrio en fase vapor.

No son muchos los autores partidarios de la impregnación de la roca soporte por un vapor. Esta hipótesis genésica ha sido rebatida por investigaciones recientes, en relación con ciertos yacimientos de mercurio.

Ezquerria del Bayo (1.838) (141), que estudió la geología y origen del yacimiento de Almadén, comenta que el terreno sedimentario (grauwacas) ha sido transformado por el acceso a la superficie de masas plutónicas (rocas ígneas) que han producido una fuerte tectonización de la zona, apareciendo numerosas fisuras, grietas y cavidades que fueron rellenadas por cinabrio; este cinabrio sería el resultado de la reacción del azufre y del mercurio procedentes de exhalaciones magmáticas. El autor justifica la presencia de mercurio nativo como consecuencia de haber quedado aislado en algunos puntos; el azufre por el contrario reaccionó con el hierro dando lugar a la aparición de pirita.

Rollan (1.878) (142), estudió los yacimientos de mercurio de la costa del Pacífico (California, USA), Sulfur Bank, New Almadén y Redington, y observa que el terreno de esta zona está constituido por esquistos micáceos, talcosos, cuarcíticos y argilitas, además de rocas calizas y dolomitas, coexistiendo en algunas zonas coladas basálticas de traquita. Comenta que toda la zona está más o menos impregnada por cinabrio de aspecto terroso, no siendo frecuente la aparición de mercurio nativo. Aunque se desconoce la edad de los yacimientos, las rocas son cretácicas y triásicas.

Hace constar la presencia de cinabrio en traquitas, obsidianas y basaltos (rocas ígneas) que se encuentran escorificadas.

La existencia de geiseres en aquella zona es notable; emanan vapores y depositan sílice porosa -en parte cristalizada- azufre y cinabrio. Supone que la emanación mercurial pudiera estar relacionada con erupciones volcánicas de serpentina durante el periodo eoceno o mioceno.

Dory (1.895) (143), discutió las teorías genésicas en su momento. Indicaba que cualquiera de las teorías acerca de la mineralización por SHg ofrece grandes dificultades, ya que, en cada caso y para cada región, aparecen unos condicionantes que no son extensibles a los demás. Debido a la relativa gran volatilidad del Hg y del SHg a bajas temperaturas, es lógico que se piense que la formación de los yacimientos pudiera haber sido debida a sublimación y posterior condensación de los vapores. Explica el origen de los yacimientos asturianos por impregnación de vapores de SHg llegados desde la profundidad, llenando cavidades y fisuras ya existentes en la roca mineralizada.

Kalb (1.921) (144), después de estudiar la geología y la mineralización del yacimiento de Almadén, indica que las vetas principales se encuentran en terrenos silúricos y devónicos. El cinabrio se presenta, según él, con aspecto diferente sobre cada roca, como pueden ser esquistos o estalactiformes, indica que en estos terrenos es raro encontrar cinabrio bien cristalizado. Si aparece muy abundantemente, es cinabrio amorfo (?) diseminado sobre la arenisca. No se compromete en la fecha de la mineralización, pero dice que este cinabrio de Almadén es anterior al de Idria. Propone para el yacimiento de Almadén una génesis por impregnación de la roca con cinabrio en estado vapor.

Marmo (1.958) (145), es partidario de la hipótesis genésica por impregnación en fase vapor. Comenta que los gases procedentes de los escapes habidos en el volcanismo granítico, precipitarían en el agua de mar, dando lugar a yacimientos sedimentarios (?). Para este autor las exhalaciones volcánicas procederían de cámaras magmáticas, o de sedimentos situados cerca de éstas.

Siegel B. y Siegel S. (1.977) (146) han encontrado durante las erupciones volcánicas de las islas Hawai (Kilauea, East Rift), la presencia de mercurio (no comenta si en forma de elemento nativo o combinado como sulfuro). Señalan que a 350 Km al NW, en Honolulu, se detectó igualmente la presencia de mercurio. El mercurio medido en el lugar de la erupción oscila entre 50 y 200 miligramos por centímetro cúbico, los datos aerométricos han confirmado la presencia de Hg metálico de origen volcánico, según dicen estos autores.

4.2. La recristalización de las argilitas de Chóvar.

Cuando los productos detríticos resultantes de la acción erosiva sobre las rocas preexistentes, dejaron de estar en suspensión en sus medios de transporte (agua, aire), se produjo su depósito por gravedad, que dio lugar a formaciones estratificadas. Estos procesos sedimentarios son constructivos, pues dan lugar a la aparición de nuevas rocas (rocas sedimentarias).

En un principio los sedimentos están constituidos por un material detrítico de partículas con formas más o menos redondeadas o agudas, e irregulares, no idiomórficas, que constituyen un agregado suelto, en el que existen numerosas cavidades ocupadas por el agua residual en que sedimentaron.

La llegada de nuevos sedimentos, va restringiendo el contacto directo de las anteriores con el medio, lo cual implica que las condiciones físico-químicas van variando, pudiendo provocar una transformación de los minerales iniciales (recristalización) o la formación de otros nuevos (diagénesis).

La aparición de un gran número de cavidades y poros, y, sobre todo, la abundancia de agregados de cristales idiomórficos de cuarzo, constituyente principal de la roca soporte de Chóvar, deberán explicarse por las condiciones en que se produjo y mantuvo el sedimento. Importa, pues, estudiar el fenómeno por el cual han aparecido estos nuevos cristales idiomórficos de cuarzo que, posteriormente, fueron mineralizados por cinabrio.

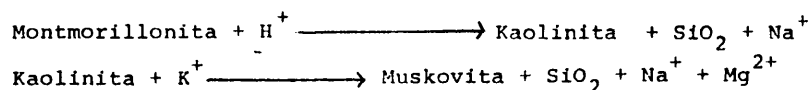
Krauskopf (1.956) (147) estudió la solubilidad del cuarzo a presión normal y temperaturas entre 25°C y 100°C. Esta solubilidad aumenta con la temperatura, obteniendo un valor máximo a 100°C

de 0,440 g/l. Merrill y Lenher (1.917) (148) habían obtenido un valor de 0,433 g/l a 90°C, y Elmer y Nordberg (149) daban un valor aproximadamente diez veces mayor (4,65 g/l a 95°C) indicando que en medio ácido disminuye.

Clark (1.924) (150) había ya sugerido que el cuarzo se disuelve en forma de Si(OH)_4 en medios naturales, y que la solubilidad en agua de mar es del orden de 0,001 a 0,002 g/l. Comentaba, además, un hecho importante: cuando el pH de las aguas naturales es inferior a 9, la sílice reacciona con otros iones, lo que provoca la formación de silicatos de neoformación en rocas sedimentarias y en particular en las que intervienen las argilitas.

Siever (1.962) (151), replantea el estudio realizado por otros autores, sobre la solubilidad de la sílice amorfa y del cuarzo, entre 0°C y 200°C. Corrobora los datos obtenidos con anterioridad, indicando que la solubilidad del cuarzo es menor que la de la sílice amorfa, pero que aumenta con la temperatura lo cual determina la precipitación (recristalización) cuando las soluciones saturadas se enfrían.

Se refiere a que la precipitación del cuarzo pudo ser consecuencia de la reacción de los aluminosilicatos de los minerales arcillosos con el agua a temperatura y presiones ordinarias. Las reacciones de descomposición de aluminosilicatos como Kaolinita y Montmorillonita, originando muskovita y cuarzo pueden escribirse así:



Considerando los aluminosilicatos y silicoaluminatos potási-

cos detectados en Chóvar, éste podría ser uno de los mecanismos a tener en cuenta como formadores de cuarzo y muskovita.

Kennedy (1.950) (152), Morey y Hesselgesser (1.951) (153) determinaron la solubilidad del cuarzo desde 100°C hasta la temperatura crítica del agua, indicando que aumenta hasta 300°C, para disminuir bruscamente en las proximidades del punto triple del agua.

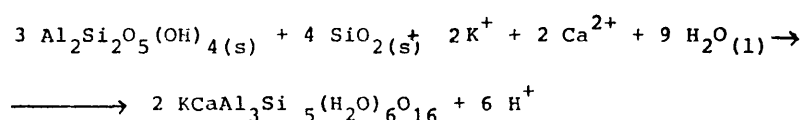
Van Lier (1.960) (154), Morey, Fournier y Rowe (1.962) (155) aportan nuevos datos de la solubilidad del cuarzo a temperaturas entre 25°C y 300°C. Morey y Fournier y Rowe encontraron que la solubilidad aumenta gradualmente con la temperatura, alcanzándose un valor máximo a 300°C y presión de 1.000 atmósferas, y concluyen que el contenido máximo de sílice en agua a temperatura ambiente no depende, probablemente, de la solubilidad del cuarzo, sino más bien de la descomposición de los feldespatos.

La solubilidad del cuarzo a temperaturas superiores a la crítica del agua (aguas súper críticas) fue medida por Nieuwenburg y colaboradores (1.930-34) (156), Morey y Hesselgesser (1.951) (153), Kennedy (1.950) (152), Wyart y Sabatier (1.955) (157), quienes obtuvieron cristales de cuarzo a partir de polvo de sílice de diversos tamaños a 400°C y presiones entre 500 y 2.000 bars.

Kitarov (1.956) (158), estudió la isoterma de 400°C para el sistema H_2O-SiO_2 a presiones superiores a 2.000 Kg/cm². De los resultados experimentales deduce que la solubilidad aumenta con la presión, pero las variaciones de temperatura influyen más fuertemente sobre la solubilidad que la presión. En medios acuosos complejos (con NaOH, CO_3Na_2 y $ClNa$ en solución) observó un fuerte aumento en la solubilidad del cuarzo; este hecho está de acuerdo con

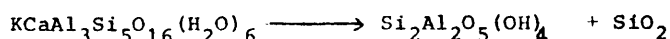
los resultados obtenidos por Wyart y Sabatier (1.955) (159) y Kitahara (1.960) (160); este último autor obtuvo unos resultados muy parecidos a los obtenidos por Kennedy, Morey y Hesselgesser (1.951), cuando estudia la solubilidad del cuarzo en soluciones a temperaturas y presiones elevadas.

Sharma (1.968) (50), estudió los cambios diagenéticos sufridos por rocas areniscas a escala de laboratorio, con el fin de comprobar algunos hechos naturales. Sometió una arenisca modelo a agua de mar y presión con CO_2 y una temperatura ordinaria. El autor comenta que el pH del agua de mar en estos procesos viene controlado por la reacción:



y que la influencia que ejerce el CO_2 sobre el pH en agua de mar en presencia de silicatos, es nula.

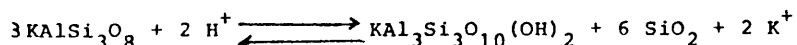
La aparición de cuarzo en el proceso diagenético, es consecuencia de la reacción de descomposición:



Laudise y Kolb (1.969) (161), hicieron experimentos de recristalización hidrotérmica con el fin de obtener monocristales de cuarzo de gran perfección. Por cristalización hidrotérmica entienden: "El empleo de medios acuosos a temperaturas y presiones elevadas, en medios alcalinos, con el fin de disolver y recristalizar sustancias que son normalmente insolubles en condiciones ambientales".

Linares y Huertas (1.971) (162), hacen referencia a la neoformación de minerales arcillosos en sedimentos. Sintetizan a temperaturas y presiones ambientales diferentes fases minerales, entre ellas gibsita y la kaolinita. Concluyen diciendo que los resultados obtenidos están de acuerdo con las muestras petrográficas de kaolinita natural, por lo que las condiciones de formación son semejantes en ambos casos.

La descomposición por la acción del agua de los feldespatos -minerales asociados al cuarzo detrítico en los sedimentos-, es un proceso importante desde el punto de vista petrográfico, pues conduce a la formación de rocas sedimentarias y, en especial, de las argilitas; se ha realizado numerosos experimentos de laboratorio con el fin de explicar estos fenómenos. Stevens (1.934) (163), Norton (1.937) (164), Correns y Engelhardt (1.938) (165), Gruner (1.944) (166), Folk (1.947) (167), Morey y colaboradores (1.955) (168), (1.961) (169) y Hemley (1.959) (170) han estudiado las transformaciones sufridas por la ortosa, muskovita y cuarzo, fijando las condiciones del equilibrio reversible:



Kerrill (1.968) (171) y Thompson (1.970) (51), estudiaron el equilibrio pyrophyllita-andalucita-cuarzo y pyrophyllita-kaolinita-cuarzo en medio acuoso, a temperaturas y presiones elevadas, encontrando que, como consecuencia de la descomposición de la pyrophyllita ($\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$), se pueden formar los minerales kaolinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$), andalucita (Al_2SiO_5) y cuarzo (SiO_2).

Heald (1.956) (172), realizó un estudio sobre la cementación

de areniscas arcillosas de Simpson, St. Peter, Oklahoma y Arcansas (USA), señala la existencia de un incipiente crecimiento secundario (recristalización) de los cristales de cuarzo iniciales, e indica que el revestimiento de algunas arcillas por cuarzo, es debido al crecimiento secundario del cuarzo que las constituyen. Los cristales de cuarzo eran en un principio redondeados, siendo muchos de estos modificados por crecimiento secundario, lo que según el autor es debido a soluciones a presión y temperaturas elevadas.

Según Skolnick (1.965) (173), muchos investigadores confunden cuarcitas de origen sedimentario con cuarcitas metamórficas. Estas cuarcitas sedimentarias se producen como consecuencia de una cementación de los granos de cuarzo por un cemento de carácter silíceo (silicatos), que rellena los poros e intersticios de la arenisca. El cuarzo secundario se deposita creciendo los cristales originales; el resultado es la presencia de un nuevo grano idiomórfico.

El trabajo de síntesis de cuarzo cristalizado, realizado por Mackenzie y Gees (1.973) (39) a partir de cuarzo, en las condiciones de la superficie terrestre (agua de mar saturada con sílice a temperatura y presión ambiente), es especialmente importante ya que permite explicar la consolidación de la roca argilítica de Chóvar, por disolución y recristalización de SiO_2 , que dio lugar a la formación de nuevos cristales idiomórficos, cuyo crecimiento provocó la aparición de nuevos espacios inter e intracristalinos que han jugado un papel importante durante la mineralización por cinabrio en la mena de Chóvar.

4.3. Mineralización de la mena de Chóvar por compuestos de hierro.

La diferente textura que presentan los compuestos de hierro goetita y hematites, así como su distribución en los espacios inter e intracrystalinos de la roca, hace pensar en un diferente origen para las mismas.

Las aguas en que se produjo el sedimento, podrían haber llevado disuelto hierro, en forma iónica Fe^{2+} (forma iónica más soluble que la forma Fe^{3+} , del orden de 5×10^3 veces) (54); en apoyo de esto hay que tener presente que a pH superiores a 2,5, este ión Fe^{3+} es insoluble, precipitando como $\text{Fe}(\text{OH})_3$; es decir, que sólo se produce el transporte del ión Fe^{3+} en ambientes ácidos de $\text{pH} < 2,5$ y condiciones oxidantes, lo cual es improbable en ambientes marinos.

De acuerdo con estos datos, el origen de los compuestos oxidados de hierro, goetita y hematites, encontrados en la arenisca de Chóvar, deberá buscarse en reacciones de oxidación e hidrólisis.

Consultada la bibliografía (54) (55) (174) (175), en relación con la acidez del medio (pH de aguas superficiales y profundas), éste podría encontrarse entre pH 4 y 9, y un potencial máximo redox de $E_h = 0,4$ voltios, que corresponde al contacto atmósfera-hidrosfera.

Desde un punto de vista teórico, y de acuerdo con las variables pH y E_h , las posibilidades de formación de Fe_2O_3 o de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ y $\text{Fe}(\text{OH})_2$ deducidas de los diagramas Eh-pH (figuras 221 a y 222 a) que representan las posibilidades de formación en medio acuoso, pueden ser las siguientes:

- Formación del compuesto Fe_2O_3 :

- a) Transporte como Fe^{2+} y formación del compuesto Fe_2O_3 .

- Formación de $\text{Fe}(\text{OH})_3$:

- a) Transporte como Fe^{2+} y formación de $\text{Fe}(\text{OH})_3$.
b) Formación de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ por hidratación del Fe_2O_3 sedimentado.
c) Transporte como Fe^{2+} y formación de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ por oxidación atmosférica de los iones Fe^{2+} en el medio acuoso.

- Formación de $\text{Fe}(\text{OH})_2$:

- a) Transporte como Fe^{2+} y formación de $\text{Fe}(\text{OH})_2$.

La formación de la goetita, $\text{FeO}(\text{OH})$, puede explicarse por evolución de los compuestos formados; existen las siguientes posibilidades:

- a) Por deshidratación parcial del $\text{Fe}(\text{OH})_3$.
b) Por hidratación parcial de Fe_2O_3 .
c) Por oxidación de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ en medio acuoso.
d) Por deshidratación de geles de $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Veamos cada una de las posibilidades indicadas.

4.3.1. Formación de los compuestos Fe_2O_3 , $\text{Fe}(\text{OH})_3$ y $\text{Fe}(\text{OH})_2$.

- a) Transporte del hierro como Fe^{2+} y formación de Fe_2O_3 .

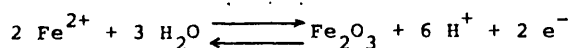
Del diagrama de la figura 221 b se deduca que, para valores de Eh entre 0,74 y 0,2v y pH entre 4 y 9, puede formarse directa-

mente Fe_2O_3 a partir de una solución 10^{-2} Molar. El intervalo de valores corresponde a la zona rayada.

También para valores de Eh comprendidos entre 0 y -0,65 v puede conseguirse una precipitación directa del Fe_2O_3 a un pH por encima de 6. No obstante, de acuerdo con el intervalo de valores genésicos comentados, el proceso sólo tiene cierta viabilidad a Eh comprendidos entre 0 y -0,3v, que corresponden al intervalo de pH 4,8 a 9 según la zona rayada de la figura 221 c.

Si el sistema se encontrase en valores de Eh comprendidos entre 0,2 y 0 voltios, y el intervalo de pH fuese de 4 a 9, la figura 221d señalaría las condiciones que, teóricamente, permitirían la formación directa de Fe_2O_3 en la solución acuosa de Fe^{2+} .

Uno de los mecanismos que puede explicar la formación de Fe_2O_3 es el siguiente: al encontrarse la solución acuosa portadora de los iones Fe^{2+} , en condiciones oxidantes, definidas por un potencial normal de oxidación $E^\circ = 0,73$ voltios, tendría lugar la formación de la hematites, de acuerdo con la reacción:



Aplicando la ecuación de Nerst:

$$Eh = E^\circ + \frac{0,0591}{n} \cdot \log \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]} ; \quad (E^\circ \text{ Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+} = 0,73 \text{ voltios})$$

a la reacción anterior, siendo $n = 2$; $[\text{Ox}]$ = concentración de iones H^+ existentes en el medio; y $[\text{Red}]$ = concentración de los iones Fe^{2+} , se obtiene:

$$Eh = 0,73 + \frac{0,0591}{2} \cdot \log [\text{H}^+]^6 - \frac{0,0591}{2} \cdot \log [\text{Fe}^{2+}]^2$$

Si el valor de Eh lo hacemos función del pH del medio, la expresión será:

$$Eh = 0,73 - 0,1773 \cdot pH - 0,0591 \cdot \log [Fe^{2+}]$$

Ecuación que relaciona las condiciones de Eh y pH del medio acuoso marino con la concentración de los iones Fe^{2+} existentes en él. Despejando $\log [Fe^{2+}]$, obtenemos:

$$\log [Fe^{2+}] = \frac{0,73 - 0,1773 \cdot pH - Eh}{0,0591} \quad (1)$$

La oxidación de los iones Fe^{2+} y Fe^{3+} , y por consiguiente, la formación de Fe_2O_3 , se verá más favorecida, para una determinada concentración de Fe^{2+} , cuanto mayor sea el pH (medios básicos), a potenciales de oxidación menores.

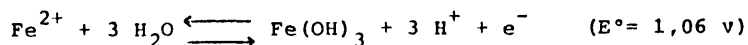
Si, como anteriormente se vio, se pudieran conocer los valores de Eh y pH del medio, podríamos estar en condiciones de conocer el valor límite de la concentración de iones Fe^{2+} en dicho medio para que la reacción tenga lugar. Así se han encontrado los resultados recogidos en la Tabla XLIII. Estos resultados indican que, a medida que el medio se hace más alcalino, para el mismo valor de potencial redox, la reacción de formación de Fe_2O_3 puede tener lugar a partir de soluciones acuosas menos concentradas en Fe^{2+} . También se observa, analizando los valores encontrados que, para la misma acidez del medio, si el potencial redox se hace menor, la solución mineralizante debería de tener una concentración de iones Fe^{2+} superior a la calculada a un potencial redox mayor.

b) Transporte del hierro como Fe^{2+} y formación de $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

El diagrama de la figura 222 b muestra que, para valores de Eh entre 0,4 y -0,2 y pH entre 4,5 y 7,5, puede formarse directamente $\text{Fe}(\text{OH})_3$ a partir de una solución 10^{-2} Molar de Fe^{2+} . La zona rayada corresponde a estos intervalos de valores. También para valores de Eh entre -0,2 y -0,68, puede conseguirse una precipitación directa de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ a un pH > 7,5. No obstante, estas condiciones son difícilmente alcanzables en el medio natural y por ello es poco probable que se pudieran dar.

Igualmente, para valores de Eh comprendidos entre 0,4 y -0,2 voltios, se puede conseguir la formación directa de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ si el pH del medio se situara en la zona rayada de la figura 222 c. La formación de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ a partir de la solución conteniendo Fe^{2+} , se produciría, pues, cuando en el medio marino existiesen unas condiciones oxidantes más severas que las suficientes para la formación de Fe_2O_3 .

Si el valor del E° fuese de 1,06 voltios aproximadamente -superior al potencial E° para la reacción de formación de Fe_2O_3 ($E^\circ = 0,73$ voltios)- la formación de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ en el medio, se vería impedida si las condiciones no fuesen suficientemente oxidantes; la formación de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ puede expresarse por la reacción:



Aplicando la ecuación de Nerst tendremos:

$$E_h = E^\circ + 0,0591 \cdot 3 \cdot \log [\text{H}^+] - 0,0591 \cdot \log [\text{Fe}^{2+}] \quad (2)$$

expresión en la que, sustituyendo el logaritmo de la concentración de iones H^+ por el pH del medio, se obtiene:

$$Eh = E^\circ - 0,0591 \cdot 3 \cdot pH - 0,0591 \cdot \log [Fe^{2+}]$$

Conociendo los valores límite de pH y Eh en el medio, se puede deducir la concentración límite de los iones Fe^{2+} .

$$\log [Fe^{2+}] = \frac{1,06 - 0,1773 \cdot pH - Eh}{0,0591}$$

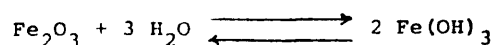
Para los valores anteriormente comentados (4.3.1.) la Tabla XLIV recoge los resultados Eh-pH-concentración.

La reacción de oxidación y, por consiguiente, la formación de $Fe(OH)_3$, está más favorecida a medida que la solución acuosa se hace más alcalina ($> pH$), para potenciales de oxidación menor.

Si se comparan las figuras 221 a y 222 a (diagrama Eh-pH), para la formación de Fe_2O_3 y $Fe(OH)_3$, se comprueba que para valores de la concentración de Fe^{2+} bajos, la formación de Fe_2O_3 se verá más favorecida que la formación de $Fe(OH)_3$ (condiciones menos severas), como aparece reflejado en las Tablas XLIII y XLIV, para el mismo potencial redox.

c) Formación de $Fe(OH)_3$ por hidrólisis de Fe_2O_3 existente en el sedimento.

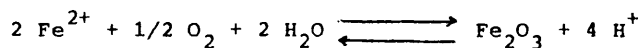
La reacción puede formularse:



Dado que el medio en que se produjo el sedimento tendría un pH entre 4 y 9, esta reacción de hidrólisis se vería favorecida en las condiciones más básicas.

d) Formación de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ por oxidación atmosférica de los iones Fe^{2+} en el medio acuoso.

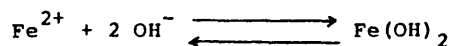
La participación del oxígeno del aire en la reacción de formación de $\text{Fe}(\text{OH})_3$, sería por difusión a través de la interfase atmósfera-hidrosfera y disolución en ésta. La presencia del oxígeno hace que el potencial normal de oxidación del Fe^{2+} a Fe^{3+} se reduzca desde 0,73 a 0,46v lo cual favorecería la formación de Fe_2O_3 en las zonas de contacto aire-solución acuosa, según la reacción:



que, evidentemente, también se favorecería en medio básico.

- Formación de la fase $\text{Fe}(\text{OH})_2$.

La formación de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ puede formularse:



Las condiciones de estabilidad del $\text{Fe}(\text{OH})_2$ se pueden deducir de la figura 222 d (zona rayada). Será estable entre pH 7,5 y 9 y Eh -0,2 y -0,68v.

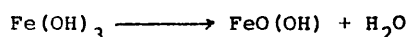
4.3.2. Formación de goetita ($\text{FeO}(\text{OH})$).

Las distintas reacciones de formación de los óxidos o hidróxidos de hierro comentados, representan un primer paso para justificar la existencia de goetita ($\text{FeO}(\text{OH})$) en la mena de Chóvar, que pudo formarse siguiendo alguno de los siguientes mecanismos no excluyentes entre sí:

a) A partir de la deshidratación parcial de $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

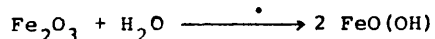
Justificada la formación directa de Fe_2O_3 y $\text{Fe}(\text{OH})_3$ y la posible transformación de la primera en la segunda, la reacción de formación de la goetita sería la deshidratación parcial del $\text{Fe}(\text{OH})_3$ en medio anhidro (aireación).

En la zona de Chóvar, fenómenos orogénicos provocaron el levantamiento de los sedimentos marinos. En ausencia del medio acuoso, la acción exógena del aire, produciría la parcial deshidratación del $\text{Fe}(\text{OH})_3$, estable en las condiciones originales, dando lugar al mineral goetita ($\text{FeO}(\text{OH})$) según la reacción:



b) Por hidratación de Fe_2O_3 .

Si, como se vio anteriormente, la hidrólisis del Fe_2O_3 en el medio hubiese sido total, se hubiera formado $\text{Fe}(\text{OH})_3$, pero, teniendo en cuenta que esta reacción pudo también ser parcial, podría haberse formado goetita por hidratación parcial del Fe_2O_3 según:

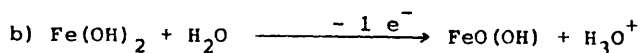
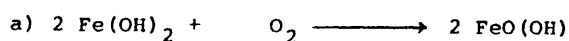


No obstante, no es fácil explicar cómo o cuándo pudo producirse en el ambiente geológico necesario para ello.

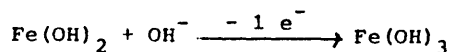
c) Por oxidación de $\text{Fe}(\text{OH})_2$.

La formación del mineral goetita, $\text{FeO}(\text{OH})$, en medios reductores, habrá que explicarla a partir de $\text{Fe}(\text{OH})_2$, estable en condiciones reductoras y medios alcalinos, y podría hacerse por una

oxidación en la atmósfera y en un medio básico. Las reacciones serían:



Si las condiciones hubieran sido tales que se hubiesen formado ambos hidróxidos, el ferroso podría haberse oxidado, en medio básico, a férrico:



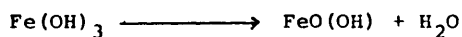
$$(E^\circ = 0,56 \text{ v})$$

$$(Eh = -0,0591 \cdot \text{pH})$$

que, por deshidratación parcial según a), formaría goetita.

d) Por deshidratación de geles de Fe(OH)_3 .

Finalmente, si el transporte del hierro en la solución fuera en forma de gel de Fe(OH)_3 , la coagulación del mismo habría precipitado Fe(OH)_3 que, según lo expuesto, se podría haber deshidratado a goetita:



De acuerdo con todos los mecanismos estudiados, cabe la siguiente interpretación para la formación de la goetita FeO(OH) :

1) Formación de la goetita, FeO(OH) , por deshidratación parcial del Fe(OH)_3 precipitado en el medio acuoso.

2) La existencia de la goetita en las zonas externas del yacimiento, es decir, en los extremos superiores de la arenisca de edad Triásica -puede explicarse por oxidación de la solución mineralizante por el oxígeno del aire, durante el levantamiento

sinclinal que originó la Sierra de Espadán-.

3) La formación de hematites pudo originarse por la erosión de una roca consolidada. Su detritus, no homogéneo, estaría constituido por diferentes minerales, entre ellos Fe_2O_3 . La sedimentación de este detritus en el lecho marino, dio lugar a la formación y consolidación de la roca soporte de Chóvar. La existencia de Fe_2O_3 ocluido en los cristales de SiO_2 , estaría así justificada.

4) Si, por el contrario, el Fe_2O_3 quisiese explicarse a partir de la solución, se habría detectado la secuencia hematites-goetita, que no ha sido observada en las diferentes muestras estudiadas. Por consiguiente, hematites y goetita pudieran no ser minerales singenéticos: el Fe_2O_3 sería detrítico como el SiO_2 , mientras que la goetita sería posterior a la recrystalización del cuarzo, pero anterior a la mineralización de la roca por el cinabrio en fase vapor.

4.4. Conclusiones parciales.

El número y complejidad de los minerales presentes en la mena de Chóvar, permite pensar que ésta es el resultado de fenómenos superpuestos que fueron, sucesivamente, dejando los correspondientes compuestos. Los hechos podrían ser interpretados de acuerdo con la siguiente hipótesis:

La roca arenisca fue el resultado de la acumulación de detritus en fondos marinos, que consolidaron por redisolución y recrystalización del SiO_2 , lo que originó una roca dura pero porosa, formada por agregados de cristales de SiO_2 idiomórficos o no. Simultáneamente podrían haberse formado los constituyentes minorita-

rios, tales como silicoaluminato de potasio, rutilo (TiO_2), circón ($\text{SiO}_2 \cdot \text{ZrO}_2$) y hematites (Fe_2O_3), por sedimentación conjunta con el cuarzo, por eso aparecen incluso intercristalinamente.

Posteriormente precipitarían sobre la roca porosa consolidada, bien en el medio acuoso original o por aguas circulantes, goetita, pirolusita, baritina y psilomelana, y en este orden, como consecuencia de las variaciones de pH, potencial iónico, o de los electrolitos presentes, entre otros factores que permitieron mantener en disolución, o en forma coloidal, los iones o sales correspondientes, o precipitarlos.

Así dispuestos los constituyentes minerales, la roca habría sido alcanzada por SHg en fase vapor, de origen magmático profundo, que condensó directamente en estado sólido en forma de los microcristales poliédricos que aparecen en las superficies de fracturas, fisuras, cavidades y defectos estructurales en general, así como en los espacios intercristalinos, depositándose sobre los otros minerales citados.

El cinabrio vapor sería la fase de equilibrio de un SHg fundido, segregado en el magma, que, en algún momento, yaciera bajo la localización de Chóvar, y acaso todavía yazca, ya solidificado, a mayor profundidad.

De esta manera quedarían explicados en una misma hipótesis genésica coherente, yacimientos tan distintos y distantes como los de Almadén y Chóvar.

5. ENSAYOS DE SINTESIS DE LA MENA DE CHÓVAR POR IMPREGNACION CON SHg EN FASE VAPOR.

5.1. Introducción.

Los resultados expuestos sobre las argilitas de Chóvar mineralizadas por cinabrio, permitieron postular la hipótesis genésica que se acaba de enunciar: condensación sobre aquéllas de un cinabrio en fase vapor (magmático), que, por su fluidez, pudo acceder a las cavidades y espacios intercomunicados de la roca.

La singular morfología del cinabrio en la mena de Chóvar (microcristalino y en agregados deleznales) no puede explicarse por un proceso de precipitación química a partir de soluciones hidrotermales (97), y ha de descartarse, igualmente, una preconcentración por sedimentación (131); las razones han sido oportunamente dadas (3.3.3.d). Pero sí puede explicarse por condensación de la fase vapor a fase sólida en multitud de núcleos, que dieron lugar al agregado multicristalino, deleznable, que recubre más o menos completamente, según se ha dicho, la superficie de las cavidades de todo tipo en la roca.

Estas ideas orientaron los experimentos de síntesis por vaporización de cinabrio y condensación sobre roca cuarcítica. Las condiciones experimentales se ajustaron a los datos bibliográficos, sobre temperaturas de fusión, volatilización y descomposición del cinabrio, etc....

5.1.1. Antecedentes.

En relación con este tema, Krauskopf (1.957) (176) había comentado ya la posibilidad del transporte en fase vapor al estudiar la composición del vapor en equilibrio con rocas intrusivas a 600°C, y hace referencia a la elevada presión de vapor y la gran volatilidad que presenta el sulfuro de mercurio y el Hg metal; no daba valores de sus resultados, sólo indicaba que son elevados. En otro trabajo (177) explicó que la gran inestabilidad térmica del cinabrio permitía suponer un probable transporte del SHg como vapor a partir de 250°C.

Roberts (1.967) (178) también incluye entre las formas de transporte en la naturaleza, el de la fase vapor, o estado gaseoso, para algunos sulfuros y para el Cl_2Hg .

En cuanto a la presión de vapor que presenta el sulfuro de mercurio, Allen, Crenshaw y Merwin (86) determinaron por calentamiento de cinabrio, una presión de vapor de 760 mm a 580°C, valor que fue confirmado por Lange (1.949) (180).

Rinse (1.928) (179) calculó por interpolación la presión de volatilización del cinabrio (760 mm) a la temperatura de 583°C y dio para la transformación alotrópica cinabrio \longrightarrow metacinabrio la temperatura de $386 \pm 2^\circ\text{C}$.

Hsiao y Schlechten (1.952) (181) también determinaron la presión de vapor de ciertos sulfuros en diferentes condiciones de presión y temperatura entre 230°C y 330°C, encontrando valores comprendidos entre $2,63 \times 10^{-3}$ y $3,9 \times 10^{-5}$ mm.

En la tabla XLV se reflejan los valores de la presión del

SHg a diferentes temperaturas, según Rinse.

Hamilton (1.958) (182) sintetizó cristales de los sulfuros de cinc, cadmio, mercurio y de seleniuro de mercurio, por crecimiento de cristales en fase vapor con arrastre por SH_2 (gas) sobre muestras de sulfuros metálicos en polvo.

Dickson y Tunell (1.959) (114) establecieron en $344 \pm 2^\circ\text{C}$ la temperatura a la cual se produce el cambio alotrópico del cinabrio, (hexagonal) a metacinabrio (cúbico), indicando que la presencia de Fe y Zn provocan una disminución en esta temperatura de cambio alotrópico.

Schow (1.963) (183) realizó un estudio termodinámico sobre la influencia de la presión en la temperatura de transformación alotrópica del cinabrio a metacinabrio. La tabla XLVI recoge estos resultados en dos condiciones experimentales diferentes. Este autor hace referencia a la obtención de depósitos de cinabrio mediante condensación desde su fase vapor a temperaturas entre 290°C y 340°C , (no indica las presiones para las cuales obtuvo estos depósitos).

Lange (180) determinó para el metacinabrio una presión de vapor de 760 mm de Hg a 446°C .

Curtis (1.962) (184) estudió la transformación alotrópica durante el crecimiento de cristales de cinabrio a partir de su fase vapor. La temperatura a la cual el cinabrio (hexagonal) se transforma a metacinabrio (cúbico), la estableció a $344^\circ\text{C} \pm 10^\circ\text{C}$. Los cristales de metacinabrio sintetizados, al sufrir un posterior enfriamiento, se transforman en cinabrio. Para distintas velocidades de enfriamiento -68°C/h , 95°C/h y 137°C/h y a la presión de una

atmósfera encuentra este autor que las temperaturas de transformación son 285°C , 290°C y $293^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}\text{C}$ respectivamente.

Carlson (1.967) (185) investigó el sistema SHg-ClH (sólido-vapor) con el fin de obtener, por crecimiento en fase vapor, cristales de SHg y de $\text{Hg}_3\text{Cl}_2\text{S}_2$. Indica que el SHg obtenido lo fue por encima y por debajo de $344^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ (temperatura de transformación alotrópica). Los ensayos realizados a temperaturas inferiores a $344^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ le permitieron obtener pequeños agregados cristalinos de metacinabrio (comprobado por microscopía óptica), pero a temperaturas más bajas el color de los cristales se corresponde con el del cinabrio. Aporta datos sobre la identificación de los compuestos $(\text{Hg}_3\text{Cl}_2\text{S}_2)_{\gamma}$ y $(\text{Hg}_3\text{Cl}_2\text{S}_2)_{\alpha}$, sin embargo no indica si los cristales de SHg sintetizados son de cinabrio o metacinabrio (faltan los datos de difracción de rayos X).

Potter y Barnes (1.971) (186) realizaron un estudio sobre la relación estequiométrica cinabrio/metacinabrio, encontrando para la temperatura de $345^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ una fugacidad para el azufre (fS_2) del orden de $10^{-4,57}$ atmósferas. Cuando el sistema presenta una diferencia estequiométrica para el mercurio, del orden de 3,68 %, la fugacidad del azufre es de $10^{-3,29}$ atmósferas a la temperatura de $316^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$. Igualmente indican que el cinabrio es metaestable en el sistema S-Hg por debajo de 316°C .

Potter (1.973) (187) estudió el diagrama de equilibrio del sistema S-Hg , encontrando varios valores de temperatura para la transformación del cinabrio a metacinabrio en función de la fracción atómica del mercurio, siendo estos valores de 345°C y 316°C para las fracciones atómicas del 50% al 46% de mercurio.

Iredale y Gibson (1.932) (188) determinaron la presencia de Hg, S₂ y S₈ mediante espectrometría de absorción al calentar SHg a la temperatura de 400°C.

Sen Gupta (1.934) (189) al estudiar el espectro de absorción del sulfuro de mercurio gas, entre 7.000 y 1.900 Å, propuso para éste una estructura iónica del tipo Hg²⁺ S²⁻, con un D₀ = 2,8 e.v..

Guilemany (1.973) (62) depositó cinabrio sobre cuarcitas agotadas de Almadén a partir de cinabrio en fase vapor. Los ensayos de síntesis se realizaron en ampollas cerradas al vacío de 10⁻⁴ mm de Hg, con ciclos de calentamiento de 24 horas hasta 300°C y 500°C; el enfriamiento del sistema hasta la temperatura ambiente se produjo en 10 horas. El SHg así depositado sobre las cuarcitas de Almadén en todos los casos fue cinabrio, siendo comprobado por difracción de rayos X. En el trabajo se hace referencia a la presencia de Hg y S elementales procedentes de la descomposición térmica del cinabrio en el ensayo realizado a la temperatura de 500°C.

En la Tabla XLVII se refleja la influencia del Hg y S sobre la presión interior de las ampollas en función de la temperatura.

5.2. Técnicas instrumentales.

5.2.1. Selección y preparación de muestras.

El material empleado como superficie de depósito, fueron muestras de argilitas (mena de Chóvar), después de desmineralizadas por lixiviación con agua regia (75% NO₃H + 25% ClH), lo que permitió poner al descubierto el esqueleto cristalino formado por multitud de cristales idiomórficos de cuarzo, sobre los que, du-

durante los ensayos, había de condensar el cinabrio en forma cristalina. De esta manera se trataba de reproducir las hipotéticas condiciones en que se encontró la roca (ganga) de la mena de Chóvar, cuando la alcanzó el vapor de SHg mineralizante, que se ha postulado.

La lixiviación a temperatura ambiente se ha realizado durante 93 días, reponiendo periódicamente el reactivo. Las muestras totalmente estériles en SHg fueron lavadas en agua y alcohol durante 25 días, siendo finalmente secadas en una estufa a 60°C durante 20 días.

Se utilizó sulfuro de mercurio comercial, titulado "químicamente puro", ya utilizado en los ensayos de síntesis en fase fundida y vapor (62).

Las muestras de argilita, agotadas por lixiviación, fueron minuciosamente examinadas antes y después de los ensayos de remineralización.

5.2.2. Equipos y variables instrumentales.

Los ensayos de síntesis de la mena de Chóvar por depósito de SHg desde su fase vapor sobre las muestras de argilitas agotadas se realizaron según ciclos de calentamiento y enfriamiento lentos (prolongados) y rápidos.

- a) Ensayos de síntesis mediante ciclos de calentamiento y enfriamiento prolongado.

El equipo utilizado se instaló de acuerdo con el esquema de

la figura 223. Está básicamente constituido por una fuente de calor y un sistema de control de temperaturas.

El horno, de tipo vertical, se calienta por resistencia, y tiene una potencia de 1.000 vatios.

Previamente fue calibrado (figura 224) mediante un controlador diferencial de crecimiento lineal de temperatura, regulado por un motor síncrono de 1 r.p.d. (revolución por día). La temperatura se midió mediante un termopar de cromel-alumel, previamente calibrado. La temperatura se pudo controlar en $\pm 3^{\circ}\text{C}$. En los ensayos de síntesis, el control de temperatura fue galvanométrico, por termopar de cromel-alumel y regulado por relé. El programa térmico (ciclos) se desarrolló por unas levas movidas mediante un motor síncrono de 2 ó 1/2 r.p.d. de velocidad de giro.

La temperatura del horno se registró en un LEED 2 NORTHUD Speedomax Recorder, a 5 mm/min., a través de termopares situados a distintos niveles del mismo y en contacto con las ampollas.

Al diseño de las ampollas de vidrio se llegó después de ensayos previos. Habían de disponerse verticalmente y contener el cinabrio a vaporizar en la inferior (calderín) y las argilitas agotadas (ganga) en los recintos superiores, todos intercomunicados. De esta manera se lograría un flujo ascendente de vapor de SHg, lo cual reproduciría las condiciones supuestas para la mineralización de Chóvar.

Las ampollas se realizaron en tubo de vidrio Pírex, de 2,3 mm de espesor de pared, 17,6 mm de diámetro exterior y 210 mm de altura. El calderín en que había de calentarse el SHg se reforzó -aumentando el espesor de pared- para los ensayos a tempe-

raturas superiores a 550°C.

Los distintos recintos (cuatro) se comunicaban por tres estrangulamientos; de tal manera que se permitiera el flujo de vapor de SHg sin estar en contacto la roca agotada con el SHg sólido o líquido.

Una vez dispuestos los materiales en su interior, se cerraron las ampollas a un vacío de $2,7 \times 10^{-3}$ atmósferas (figura 223). La temperatura a nivel de cada recinto se midió, como se indica, por termopares de cromel-alumel, obteniéndose una diferencia máxima de temperatura entre el calderín (nº 4) y el recinto nº 1, de $24^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$.

Las temperaturas de calentamiento elegidas para los ensayos de ciclo térmico prolongado fueron $336^{\circ}\text{C} \pm 25^{\circ}\text{C}$, $386^{\circ}\text{C} \pm 25^{\circ}\text{C}$, $395^{\circ}\text{C} \pm 25^{\circ}\text{C}$, $434^{\circ}\text{C} \pm 25^{\circ}\text{C}$, $528^{\circ}\text{C} \pm 25^{\circ}\text{C}$ y $605^{\circ}\text{C} \pm 25^{\circ}\text{C}$, y lo fueron porque la serie comprende las temperaturas de transformación o cambio de estado del SHg (modificación alotrópica y sublimación) y se aprecia ya en las más bajas suficiente tensión de vapor.

La Tabla XLVIII resume las variables y condiciones térmicas de los ensayos más representativos realizados.

b) Ensayos de síntesis mediante ciclos de calentamiento y enfriamientos rápidos.

Se trataba de observar productos de condensación rápida sobre la roca agotada.

El esquema del dispositivo experimental puede verse en las figuras 225 y 226 a.

Las ampollas empleadas son básicamente iguales a las empleadas en los ensayos de síntesis de ciclo largo (prolongado) aunque modificadas de acuerdo con las necesidades de control de las temperaturas en los recintos que contenían argilitas (los termopares se alojaban en unas hendiduras). En las figuras 227 a y b se muestra la situación del termopar de control antes y después de introducir el SHg.

Las paredes de las ampollas se precalentaron, con un dispositivo de mecheros en vidrio Pirex, con ocho salidas de gas simétricas dos a dos, de esta manera los recintos se mantenían a una temperatura tal que se impedía la condensación de los vapores de SHg en las mismas, favoreciéndose de esta forma la condensación del sulfuro sobre las muestras de la argilita (figura 226 b).

Alcanzado el régimen estacionario, la temperatura máxima alcanzada en la pared del calderín (nº 4) durante los ensayos de calibrado, fue de $735^{\circ}\text{C} \pm 8^{\circ}\text{C}$. La gráfica de la figura 228 muestra la curva de calibrado (calentamiento) de los calderines. Esta curva ha permitido conocer por extrapolación la temperatura a la cual se produce el proceso de volatilización del SHg, dado que el tiempo medido desde el comienzo de la ignición de la llama hasta la observación del proceso de volatilización es de $45,0 \text{ segundos}^{+1/10}$ de segundo, que se corresponde por extrapolación con una temperatura de $515^{\circ}\text{C} \pm 8^{\circ}\text{C}$ (figura 228). Comparando este valor, medido indirectamente, con los valores obtenidos por medición directa de la temperatura de volatilización en los ensayos de control, se observa que hubo un error de $\pm 2^{\circ}\text{C}$. En la figura 229 se muestra una ampolla después de un ensayo de síntesis realizado con control directo de la temperatura.

Las Tablas XLIX y L recogen las condiciones de trabajo y las variables experimentales de los ensayos de síntesis en ciclos térmicos rápidos y la Tabla LI refleja el análisis por difracción de rayos X del polvo de SHg químicamente puro, con que se cargó el calderín de vaporización.

Se realizaron análisis por difracción de rayos X de los depósitos obtenidos en los diferentes ensayos de síntesis (Tablas LII a LXXIII). Aunque se depositó SHg hexagonal (cinabrio) en algunos ensayos la temperatura fue próxima a la de transformación alotrópica cinabrio-metacinabrio ($344,5^{\circ}$) a 1 atm. de presión), y, por ello, en algunos ensayos de síntesis se detectó algo de SHg cúbico (metacinabrio).

En los ensayos ES 4, ES 1 y ES 2 (ciclos de calentamiento y enfriamiento prolongados) se detectó una muy pequeña proporción de metacinabrio (ver Tablas LII, LIII y LV), hecho que pudo apreciarse, no sin dificultad, en el ensayo ES 23 (ver Tabla LXVII).

Pese a haber sido detectada la presencia de metacinabrio en estos ensayos de síntesis, las estructuras observadas para los depósitos de SHg no se corresponden con la estructura cúbica de esta forma alotrópica (5.3). Por tratarse de un hecho marginal se ha dejado abierto para una futura investigación.

5.3. Discusión de los resultados.

5.3.1. Ciclos de calentamiento y enfriamiento prolongados.

a) Observación visual de los depósitos obtenidos.

Para registrar adecuadamente los resultados obtenidos se

ha utilizado la fotografía en color.

Las macroestructuras observadas en los ensayos ES 5 (temperatura máxima 386°C) y ES 6 (temperatura máxima 395°C) mostraron una escasa impregnación de las argilitas por SHg, que era difícil de apreciar. Ello se explica por la baja tensión de vapor del SHg a esas temperaturas. En las zonas alejadas del foco calorífico se encontraron agregados de SHg no pulverulento, nucleados sobre las muestras de argilitas y sobre las paredes de las ampollas. Se ha observado igualmente la aparición de agregados cristalinos de azufre elemental y gotas de Hg metal, procedentes de la descomposición térmica del SHg.

Las figuras 230 a y 230 b corresponden al 3ª y 2ª recinto del ensayo ES 5. Muestran un pequeño depósito de SHg sobre las argilitas (figura 230 a) y sobre las paredes de la ampolla (figura 230 b). En el estrechamiento entre dos recintos puede verse un disco de porcelana porosa que se soldó en este caso para ver su efecto sobre la difusión del vapor de SHg; sobre él nuclearon un gran número de cristallitos de SHg. La figura 230 c muestra el recinto superior de la ampolla correspondiente al ensayo ES 5, en el que se encontraron S y Hg elementales, hecho que se repetiría en otros ensayos (figuras 231 a y 231 b, ensayo ES 6).

Las muestras de argilita aparecen con una tenue tonalidad oscura, debida al SHg depositado.

Las figuras 232 a y 232 b muestran, respectivamente, los recintos 2ª y 3ª de la ampolla en el ensayo ES 1, realizado a 434,5°C. Sobre la argilita se observa el depósito de SHg, de aspecto negro. Aunque no se observó azufre elemental, sí aparecía-

ron gotas de mercurio sobre las paredes de la ampolla (figura 232 a).

Las figuras 233 a y 233 b, muestran los recintos 3^a y 2^a del ensayo de síntesis ES 2, realizado igualmente a 434,5 °C, pero manteniendo la temperatura durante 5 días. Las muestras aparecen igualmente mineralizadas por SHg. La morfología de este depósito es pulverulenta; no se ha observado la presencia de Hg y S elementales.

Las figuras 234 a y 234 b corresponden al primer recinto de la ampolla del ensayo ES 3, realizado a la misma temperatura que el ES 2 (434,5°C) pero manteniendo esa temperatura durante 16 días. En este ensayo se colocó -como en el ensayo ES 5- una porcelana porosa entre los recintos 1^a y 2^a (ver figura 234 b). Destaca en este ensayo la aparición de un gran número de cristales de SHg relativamente grandes (1 a 3 mm) y de S elemental, nucleados tanto sobre la pared de la ampolla como sobre las argilitas. La mineralización (nº de núcleos) que se presentan es menor que en los casos anteriores, pero el tamaño de los cristales es mayor. En este ensayo se ha puesto de manifiesto la "transparencia" de un medio poroso al flujo del vapor ascendente de SHg, siempre que no se dieran en él las condiciones necesarias para la condensación, al salvar el obstáculo de la porcelana porosa colocada entre recintos, sin que se observara macroscópicamente ningún tipo de depósito.

El ensayo ES 7 realizado a 528 °C dio lugar a un depósito microcristalino deleznable de SHg, como consecuencia de haber sufrido un enfriamiento relativamente rápido. El sulfuro de mercurio introducido en polvo, en el calderín, apareció después del ensayo como una masa compacta, por haber fundido, al menos parcialmente,

el SHg introducido al comienzo del ensayo. Sobre esta masa había una pátina amarilla de azufre elemental, resultado de la descomposición pirolítica del SHg (figura 235).

b) Estudio mediante SEM de las argilitas remineralizadas por condensación de SHg vapor.

Las correspondientes a los ensayos ES 4 (figura 236) y ES 5 (figura 237 a), muestran una mineralización por SHg muy diseminada; son pequeños agregados microcristalinos deleznales, constituidos por cristales poliédricos de SHg (figura 237 b). Puede explicarse por la baja tensión de vapor a la temperatura del ensayo (336°C).

El estudio de las masas de SHg, condensadas sobre la porcelana porosa en el ensayo ES 5 (figura 238 a y b), revela la formación de SHg sólido, deleznable, con formas idiomórficas, cuyas caras, sin embargo, tienen una apariencia rugosa. Esta superficie está constituida por un gran número de microcristales idiomórficos de SHg (figura 238 c) que han crecido anisotrópicamente según las direcciones de crecimiento preferente, debido a que los gérmenes se nuclearon a partir de sus caras menos compactas, dando lugar a superficies singulares, que favorecen este tipo de crecimiento. El resultado es que el conjunto (superficie total) pone de manifiesto los planos de crecimiento más lento, es decir, los planos cristalográficos más compactos (mayor simetría).

Formas parecidas a las obtenidas en el ensayo ES 5, han aparecido en el ensayo ES 6 (temperatura máxima de 395°C). Se encontraron también cristales idiomórficos de azufre elemental, deposi-

tados sobre la superficie de la argilita (figuras 239 a, b, c, d, e y f).

El contacto azufre-argilita, muestra la falta de coherencia que cabía esperar dada su distinta naturaleza.

Las argilitas de los ensayos ES 1 y ES 2, presentan una mineralización más extensa que la de los ensayos anteriores. El SHg depositado es deleznable, microcristalino, y cubre parcialmente los cristales de la roca.

Las figuras 240 a, 241 a, 242 a y 243 a, muestran mineralizaciones obtenidas en el ensayo ES 1 (434,5°C de temperatura máxima e inmediato enfriamiento). La característica común es la formación microcristalina y deleznable del SHg depositado, sin cohesión alguna con el soporte (figuras 241 b y 244). Obsérvese la analogía de estos depósitos (figuras 240 b, 242 b y 243 b) con los encontrados en la mena de Chóvar (figuras 154 a, c y 159).

La mineralización obtenida en el ensayo ES 2, (434,5°C durante 7200 minutos) es un poco más intensa que la del ensayo ES 1, lo que está de acuerdo con el prolongado calentamiento sufrido. El tamaño y la perfección de los cristales es mayor que los obtenidos en el ensayo anterior. Las figuras 245 a, 246 a, 247 a y 248 a corresponden a depósitos durante este ensayo (ES 2) bien sobre los cristales idiomórficos de cuarzo o sobre sus superficies de rotura (ver detalles en figuras 245 b, c y 246 b), se aprecia igualmente la falta de interacción (cohesión) entre el sustrato y el sulfuro de mercurio depositado (figura 247 b). Obsérvense pequeños cristales individuales nucleados sobre la superficie de la roca (figuras 247 b y 248 b) y el claro idiomorfismo de los cristales, cual

quiera que sea su tamaño (figuras 245 d y 247 c).

El ensayo ES3 se realizó a la misma temperatura (434,5 °C), pero se mantuvo durante tres veces más tiempo que el ensayo ES 2 (23.040 min.). Así se formaron agregados como los registrados en la figura 249 a. Estas masas de SHg aparecen constituidas (figuras 249 b y c), por la agregación de numerosos cristales de SHg que exhiben un gran idiomorfismo superficial, confiriéndole a todo el conjunto una gran compacidad (apréciese la analogía de estos cristales y los de las figuras 238 b, c y d).

La observación de una de estas masas de SHg nucleadas sobre la pared de la ampolla (figura 250 a y b), ha permitido comprobar que, pese al aspecto compacto superficial que presenta, la nucleación fue múltiple y, por crecimiento ordenado de los núcleos, alcanzó la compacidad observada. En las figuras 250 c y d se muestran detalles del mismo fenómeno de crecimiento. Se observan, junto a cavidades entre cristales poliédricos, lo que pudieran ser poros intracrystalinos.

Los agregados compactos depositados sobre las muestras de la argilita, presentan estas mismas características estructurales (figuras 251 a y 252 a). Las pequeñas masas de cinabrio formadas sobre la argilita se resuelven en un mosaico continuo de cristales idiomórficos (figuras 251 b y 252 b); en alguno de ellos se puede apreciar detalles que recuerdan la textura fibroso-laminar de las fracturas del cinabrio natural (figura 253). Una vez más llama la atención la falta de cohesión de estas masas con la roca soporte a la que únicamente parecen estar unidas por los puntos en que nuclearon (figura 251 c).

La mineralización obtenida durante el ensayo ES 7 (temperatura máxima de 528°C durante 23.040 min.) aparece de nuevo con una morfología cristalina deleznable (figuras 254 y 255), similar a la observada en las muestras mineralizadas por el cinabrio natural en la mena de Chóvar (figuras 152 b, 154 c, 154 e y 159).

Los agregados obtenidos en el ensayo ES 8 llevado a cabo a temperatura ligeramente superior (605°C) y con mayor velocidad de enfriamiento que en el ensayo ES 7, muestran mineralizaciones de aspecto muy parecido a la observada en la mena de Chóvar (compárense las figuras 256 a y 257 a con las figuras 152 b y 153 a). También la granulometría y compacidad son comparables (figuras 256 b y 257 b).

Los hechos hasta aquí expuestos nos permite ratificarnos en la hipótesis propuesta para explicar de forma coherente la génesis de las mineralizaciones por HgS (cinabrio) hasta ahora estudiadas.

5.3.2. Ciclos de calentamiento y enfriamiento rápidos.

a) Observación visual de los depósitos obtenidos.

Estos ensayos han permitido obtener una mayor impregnación de las argilitas.

Evaporando con cierta rapidez sulfuro de mercurio, el vapor se encuentra, en su desplazamiento, con la superficie relativamente fría de los pedazos de argilita agotada; se produce así una rápida condensación del vapor, que favorece la volatilización de más SHg.

La información se ha recogido igualmente en macrofotografías de color con el fin de destacar el grado de mineralización que presentan las muestras de argilitas al final de los ensayos.

En la figura 258 se observan tres muestras de argilita intensamente mineralizadas por SHg, que aparece recubriendo la totalidad de la superficie de las mismas; el recubrimiento se presenta ya, macroscópicamente, pulverulento. En otros casos el recubrimiento es parcial y microcristalino (figura 259), preferentemente en la cara expuesta al flujo del vapor.

Sobre la superficie de las argilitas precalentadas a temperaturas relativamente elevada expuestas al flujo de vapor, se formaron masas compactas, no deleznales (figura 260), intensamente brillantes.

El grado de mineralización obtenido sobre muestras de argilita situadas en la misma ampolla, pero más alejadas del foco calorífico, es menor. Estas muestras se recubrieron con una débil mineralización deleznable, de aspecto (macroscópico) muy parecido al que se observa en las muestras de la mena de Chóvar. En uno de los ensayos se encontró, junto a SHg, Hg metal (figura 261) procedente de la descomposición térmica del cinabrio.

El depósito obtenido se analizó por difracción de rayos X. También se tomaron muestras de agregados de HgS que habían nucleado tanto en las paredes de la ampolla como sobre la argilita, y fueron examinados al microscopio apreciándose, por transparencia, su color rojo característico (figuras 262 y 263). El color oscuro, casi negro, que exhiben por reflexión lo presentan también los cristales naturales de cinabrio formados en análogas condiciones.

En algunos ensayos se introdujo en el calderín mercurio metal mezclado con SHg, para reducir la tendencia a la descomposición pirolítica, y observar algún posible efecto imprevisible, que no se produjo. El depósito fue de las mismas características que los anteriores.

El aspecto de las muestras obtenidas en estos ensayos puede ser observada en la figura 264. Las figuras 265 y 266 muestran las argilitas así mineralizadas fuera de los recintos de la ampolla.

b) Estudio mediante SEM de las argilitas remineralizadas por condensación de SHg vapor.

Las formas del SHg depositado son muy variadas, dependiendo, como es lógico, de la situación de las argilitas con respecto al calderín generador de vapor de SHg (masa magmática), y del gradiente térmico entre la fase vapor y la superficie de la roca soporte.

Las estructuras que a continuación se van a comentar, aparecieron en diferentes ensayos; el denominador común es su gran semejanza.

En estos trabajos de síntesis se ha querido reproducir, cualitativamente, el proceso natural postulado; de lograrse, haría válida la hipótesis adelantada sobre la génesis del yacimiento de Chóvar. El montaje experimental hubo de ser, por varias razones, muy simple y por ello no se pudieron medir magnitudes que permitieran interpretar la nucleación y crecimiento del SHg desde la fase vapor (temperaturas, gradientes, tiempo, tamaño, velocidad de nucleación en función de T, P, etc.). Es evidente, por otra parte, la necesidad de profundizar en el sistema S-Hg para enten-

der no sólo la formación y estabilidad del compuesto HgS , sino la naturaleza de su fundido y la influencia que, sobre su estabilidad y su fluidez, puede tener un exceso de Hg .

El sulfuro de mercurio depositado sobre las muestras de argilita desmineralizada, situadas en recintos C 3 -los más próximos al calderín de vaporización- se presenta en forma masiva y, aunque policristalina, bastante coherente. Este depósito es semejante al obtenido en procesos de solidificación (137), y permite pensar en una condensación en fase líquida, bien por sobrecalentamiento, bien por la elevada temperatura de la roca soporte sobre la que condensó, en cualquier caso, a temperatura muy próxima a la de fusión.

La figura 267 muestra el tipo de depósito obtenido en el ensayo ES 16. Es compacto, y formado por un conjunto de cristales (granos) no idiomórficos, dispuestos como los de un metal policristalino recocido. La figura 268 correspondiente al ensayo ES 20, recoge esta estructura policristalina en la que son frecuentes los granos cuyos límites en el encuentro de tres de ellos, forman ángulos de 120° . Por tensiones de contracción durante el enfriamiento se produjeron descohesiones en límites de grano.

Estas masas compactas aparecen sobre la superficie de la argilita de la que fácilmente se desprenden, como puede apreciarse en las figuras 269 a y b, correspondientes a un depósito del ensayo ES 28. Interesa destacar la estructura columnar de la sección análoga a la que presenta el HgS solidificado de un fundido (190).

Todo parece indicar que los primeros núcleos fueron crista-

les sólidos por vaporización y condensación anteriores a las condiciones de régimen; sobre ellos, fue creciendo y desarrollándose el depósito.

La superficie de fractura de los granos exhiben la textura fibroso-láminar característica del SHg (figura 270, ensayo ES 17).

Desde el comienzo del ensayo la temperatura del calderín aumenta progresivamente, hasta alcanzar la temperatura de régimen, se puede pensar que al alcanzar esa temperatura, el vapor condensase en estado líquido que, al solidificar, exhibiese en su superficie libre estructuras dendríticas (figuras 271 a, b y 272 a, b y c, ensayo ES 32).

Los depósitos sobre superficies que no recibieron directamente el flujo de vapor, presentan una estructura de crecimiento incompleto (figura 273 a) en la que los cristales columnares se proyectan hacia la atmósfera con crecimiento lateral y formación, por contacto, de límites de grano (figuras 273 b y 274)

Se observan también otras formas de crecimiento, como cabía esperar dada la variedad de condiciones en que se produjo el depósito (temperatura, soporte, orientación, tiempo, gradientes de temperaturas, velocidad, etc...). Por ejemplo, las figuras 275 a, b y c corresponden al ensayo ES 19 (muestra situada en recinto 3 en superficie directamente alcanzada por el vapor). Este crecimiento en racimos es una variedad de las ya comentadas y se observa en muchos procesos en los que condensan vapores metálicos (caso de la evaporación del Zn en el descincificado al vacío en la metalurgia de los plomos argentíferos). Obsérvese la analogía con la de la figura 268. Parece evidente que se trata de formaciones análogas

en distinto momento o condiciones de evolución.

Otros ejemplos se han recogido en las figuras 276 a y b correspondientes al ensayo ES 22, recinto 3. Se trata de unas formas oolíticas que se resuelven en agregados de pequeños cristales. Estas formas oolíticas policristalinas se han sorprendido en fase de formación. Las figuras 277 a y b -correspondientes al ensayo ES 28- muestran un estado así interpretado. En otros casos el desarrollo no es uniforme (figuras 278 a y b), o aparece junto a depósitos microcristalinos menos compactos (figuras 279 a y b, ensayo ES 25).

Cuando las piezas de argilita agotadas se encontraban en el recinto 2 -más alejado del calderín de vaporización- la mineralización es extensa pero muy fina (figuras 280 a y 281 a, correspondientes al ensayo ES 16). A mayores aumentos (figuras 280 b y 281 b) pueden resolverse los microcristales que las forman.

Comparando las micrografías de las figuras 282 a, 283 a, 284 a, correspondientes al ensayo ES 17, de la figura 285 a, correspondiente al ensayo ES 23, y de la figura 286 correspondiente al ES 20, con las correspondientes a muestras de la mena de Chóvar (figuras 146 a, 147 a, 149 a, 150 b y 152 a) se puede apreciar su analogía que lleva consigo la de los procesos de formación. La estructura de estos depósitos formados por microcristales independientes (figuras 282 b, 283 b, 284 b y 285 b) sólo unidos entre sí por algunos puntos de contacto, confiere al depósito el carácter deleznable también encontrado en la mineralización natural de Chóvar (figuras 146 c, 149 c, 151 d, 152 c, 154 c).

La analogía se repite con la misma concordancia entre las figuras 287 a y b, 288 a y b, correspondientes a otro ensayo de

síntesis y las figuras 156, 159, correspondientes a una formación natural.

Durante el estudio de la microestructura de muestras del mineral natural de Chóvar se encontraron, en algunos puntos singulares, formas tan notables como las recogidas en las figuras 289 a y 290 a. Esta extraña trama quedó para una interpretación posterior, que se produjo cuando se encontraron estructuras análogas formadas por condensación de HgS durante los ensayos ES 25 y ES 29 (recinto 3, figuras 291 a y 292 a). A mayores aumentos, estas formas -tanto las observadas en muestras de la mena de Chóvar, como las obtenidas por síntesis- tienen en común, además de su aspecto, su gran deleznableidad y el tamaño de los microcristales de HgS que forman la trama celular (figuras 289 b, 290 b, 291 b y 292 b). El cinabrio se identificó por EDS (figuras 289 c y 290 c) pero queda por aclarar si los cristales se depositaron sobre unas fibras minerales ya existentes o, enlazándose entre sí, formaron esas fibras.

La figura 293 a (correspondiente al ensayo ES 29) se obtuvo de una muestra introducida en el recinto 2. Hubo una evaporación súbita con proyección que mineralizó parcialmente los cristales de la roca (cuarzo). A mayores aumentos, el aspecto de los cristales que forman estos agregados de SHg es redondeada y deleznable (figura 293 b).

En la figura 294 a (ES 30) aparecen agregados idiomórficos de cuarzo recubiertos parcialmente por SHg (en tono blanquecino). Esta estructura presenta una gran semejanza con la que aparece en la figura 150 b, obtenida de la mena de Chóvar. La morfología de

los agregados de HgS depositados es poliédrica y microcristalina (figura 294 b) semejante a la que puede observarse en la figura 146 c y 151 c.

Argilitas mineralizadas en el ensayo ES 32 (recinto 2), alcanzadas por la proyección del SHg, presentan una tenue mineralización (figura 295 a). La morfología del depósito es análoga a la obtenida por condensación (figuras 287 b y 288 b); es evidente la forma poliédrica de los cristales y la deleznablez de los agregados (figura 295 b).

Estos hechos observados durante los ensayos de síntesis en los que hubo arrastre de materia por vapores de SHg, hubieran podido contribuir también a la mineralización de la roca soporte por evaporación súbita, aunque habían tenido corto alcance.

Se realizaron ensayos de síntesis con carácter exploratorio. Su resultado no fue recogido en Tablas. El grado de volatilización obtenido en los mismos fue muy escaso, por ser suave y lento el calentamiento. Así se produjeron unas formas de depósito de SHg igualmente sorprendentes, en cuya formación jugaron su papel como en el caso anterior, la diferencia de temperaturas entre la fase vapor y la superficie de la argilita, y la riqueza de la atmósfera en SHg mineralizante. Pero han dado lugar a otras formas de depósito que se han registrado como ejemplo de la gran variedad existente consencuencia, a su vez, de la variedad de condiciones. Son, por ejemplo, las curiosas formas de rosa que aparecen en las figuras 296 a y b. Masas compactas (figuras 297 a y b). O las formas idiomórficas excepcionalmente bien crecidas y acabadas, e individualizadas, de las figuras 298 a y b, 299 a y b y 300 a y b. Ob-

sérvense los escalones de crecimiento en el cristal de la figura 299 b. Igualmente aparecieron masas muy pulverulentas, constituidas por agregados de SHg (figura 301).

5.3.3. Mecanismos de formación del SHg sólido por condensación de su vapor.

En los ensayos de síntesis del mineral de Chóvar, la proporción de S y Hg obtenidos por descomposición del SHg (vapor) es , prácticamente despreciable (dada la temperatura de trabajo), por lo que su influencia en los procesos de nucleación y crecimiento del SHg y su repercusión en la estructura de los depósitos, podemos considerarla despreciable. No obstante, en los ensayos donde se apreció un mayor grado de descomposición, con la aparición de una pequeña proporción de Hg y S, se observó que estos dos elementos se encontraron a temperatura ambiente en su estado elemental y no combinados, lo que señala que en estas condiciones de trabajo se ve muy impedida la estabilización del SHg por reacción del Hg y del S.

La nucleación y crecimiento de cristales de SHg a partir de su fase vapor, que daría lugar a la gran variedad de estructuras observadas en los ensayos de síntesis de la mena de Chóvar, podría describirse así:

a) Mecanismo vapor-sólido.

Las condiciones de: 1) presión parcial de vapor; 2) temperatura del vapor; 3) temperatura del substrato; 4) naturaleza, estructura y orientación cristalina del mismo, son determinantes no

sólo de la nucleación y crecimiento sino de la morfología del depósito. La situación se complica además porque a lo largo del ensayo pueden variar alguna de las condiciones enunciadas, y también ser distintas de un recinto de la ampolla a otro.

Si la sobresaturación de la fase vapor fuese elevada, y también su gradiente térmico (temperatura del vapor-temperatura del sustrato), la velocidad de nucleación sería superior a la de crecimiento. El depósito aparecería generalizado, microcristalino, deletznable y, dado que la energía de la interfase núcleo-substrato es mayor que la de la interfase núcleo-vapor, estaría favorecida por la formación de nuevos núcleos sobre los ya formados, dando lugar a los agregados observados (figuras 255, 256 b, 257 b, 282 a, 283 a, b, 287 b, 295 b). Si el gradiente de temperatura fuese elevado, el calor latente desprendido en el cambio de la fase no tendría efecto.

Cuando la velocidad de crecimiento adquiriera valores significativos con relación a la nucleación, bien porque el gradiente de temperatura sustrato-vapor o núcleo-vapor sea menor, o porque la sobresaturación sea crítica (disminuya), se favorecerá el crecimiento con la consecuencia de mayores cristales unitarios, y agregados más compactos, si bien menos extensos. El desprendimiento del calor latente durante la condensación, dada la elevada temperatura del sustrato podría influir en las características del depósito.

Este tipo de nucleación y crecimiento podría haber dado lugar a la aparición de agregados poliédricos con morfología semejante a la observada en las figuras 238 d, 249 b, 251 c, 277 a,

278 a, 279 a.

Pero hay que admitir que estas condiciones no favorecen una compacidad como la que se conseguiría con la intervención de una fase líquida.

b) Mecanismo gas-líquido-sólido.

La aparición de cristales en agregados redondeados o dendríticos sin superficies cristalográficas definidas (figuras 273 b, 274, 275 a), podrían ser explicadas por un mecanismo, que incluye-se todas esas fases.

Si existiera una temperatura adecuada en la superficie del sustrato y un vapor sobrecalentado (no disociado), sería posible la condensación del SHg en fase líquida que inmediatamente solidificase, contando con los calores sensible y latente del vapor, y el necesario gradiente de temperatura para que en un instante dado se diesen las condiciones del punto triple (vapor-líquido-sólido) en el correspondiente equilibrio. Ello explicaría las formas dendríticas, superficiales observadas (figuras 271 b, 272 b y c).

5.4. Conclusiones parciales.

5.4.1. Ciclos de calentamiento y enfriamiento prolongado.

- 1.- Se observa una incipiente mineralización por SHg depositado a partir de su fase vapor, en los ensayos de ciclo de calentamiento y enfriamiento prolongado, a la temperatura de $336^{\circ}\text{C} \pm 25^{\circ}\text{C}$.

- 2.- Se han detectado cristales idiomórficos de azufre elemental sobre la superficie de las argilitas que no presentan ningún tipo de adherencia o cohesión con el sustrato.
- 3.- El SHg de reimpregnación depositado sobre la superficie fría de la argilita se presenta, por lo general, de forma no masiva, constituyendo un agregado pulverulento, formado por numerosos cristallitos de SHg cuya textura poliédrica es muy patente.
- 4.- Se han detectado también masas de SHg compactas, depositadas sobre las argilitas o sobre las paredes de las ampollas. Estas masas están formadas por un gran número de cristales idiomórficos observándose, en la unión de ellos (límites de grano), ángulos de 120° .
- 5.- La rotura de los poliedros de SHg obtenidos por condensación desde su estado vapor, presenta una morfología fibroso-laminar característica, semejante a la de las masas de SHg (cinabrio) natural.
- 6.- No se ha observado en ninguna de las muestras estudiadas la presencia de metacinabrio (cúbico).
- 7.- Las masas compactas, policristalinas, depositadas sobre la superficie de las argilitas, no presentan cohesión con la roca soporte a la que están fijados por puntos singulares de unión y anclaje.
- 8.- El tamaño y forma que presentan los agregados de cristales poliédricos de sulfuro de mercurio obtenidos por condensación, y que se corresponden con las masas de SHg con carácter pulverulento, son semejantes a los observados en la mena.

5.4.2. Ciclos de calentamiento y enfriamiento rápidos.

- 1.- El grado de mineralización obtenido sobre las muestras de argilita en estos ensayos de síntesis, es superior al obtenido en los experimentos de síntesis anteriormente comentados.
- 2.- No se ha observado la presencia de S elemental sobre las muestras de argilita.
- 3.- La intensidad de la volatilización obtenida en estos ensayos de síntesis ha sido máxima, debido a la gran velocidad de calentamiento del mismo.
- 4.- Se han obtenido depósitos de SHg rojo (cinabrio) por proyección del mismo sobre las muestras de argilita, en un proceso de arrastre de materia por vapor de Hg.
- 5.- El cinabrio de impregnación obtenido por condensación del vapor sobre las muestras de argilita situadas frente al flujo del vapor, se presenta de forma masiva, policristalina, con límites entre cristales formando 120°.
- 6.- El depósito de SHg sobre la superficie de las muestras de argilita en sí compacto, aparece descohesionado con respecto al soporte.
- 7.- La rotura intracristalina de las masas de SHg constituyentes de este tipo de depósitos, presenta la estructura fibroso-laminar característica del cinabrio.
- 8.- Debido a que la temperatura progresa, en algunos ensayos, hasta alcanzar un valor máximo de $735^{\circ}\text{C} \pm 8^{\circ}\text{C}$, se produjo un sobrecalentamiento del vapor de SHg, que condensó directamente

a líquido; éste, al solidificar, lo hace de forma que sobre el SHg sólido aparece una estructura dendrítica.

- 9.- Se han encontrado agregados oolíticos masivos policristalinos de SHg; aparecen depositados en zonas situadas frente al flujo de vapor, pero a menor temperatura.
- 10.- Las masas oolíticas, que aparecen se interpretan como resultado de la coalescencia de núcleos de condensación de SHg.
- 11.- Por condensación directa desde la fase vapor, se han obtenido partículas sólidas, microcristalinas de SHg, que mineralizando parcialmente los cristales idiomórficos de cuarzo, y también depósitos deleznales de SHg, constituidos por agregación de numerosos cristales poliédricos, en las zonas más frías de las ampollas, de evidente analogía con lo observado en la mena de Chóvar.
- 12.- Teniendo en cuenta los resultados obtenidos en el estudio analítico-estructural de la mena de Chóvar y los de los experimentos de síntesis, se cree estar en condiciones de concluir que el yacimiento de Chóvar es el resultado de una mineralización por cinabrio en estado vapor, que condensó directamente en estado sólido, en múltiples cristales sobre los minerales -principalmente cuarzo- que forman la roca soporte.
- 13.- Esta mena pudiera representar la parte superior o extrema del verdadero yacimiento que se encontraría a mayor profundidad.

6. CONCLUSIONES GENERALES.

6.1. Estructura de la mena.

- 1.- La mena mercurífera de Chóvar está constituida por una roca soporte ácida, formada por argilitas de origen sedimentario muy porosas, impregnadas por cinabrio. En algunas muestras se ha encontrado goetita localizada, principalmente en el interior de las grandes fisuras. Este constituyente (goetita) aparece igualmente mineralizado por cinabrio.
- 2.- Además de cinabrio, se han encontrado otros minerales y compuestos minoritarios como muskovita, circón, rutilo, hematites, baritina, pirolusita, psilomelana, calcita, sulfocloruro de mercurio, aluminosilicatos de potasio, y plata nativa.
- 3.- No se ha detectado la presencia de mercurio elemental en las muestras estudiadas.
- 4.- Las argilitas triásicas de Chóvar están constituidas por agregación de microscópicos cristales de cuarzo, idiomórfico o no, y más o menos crecidos o acabados, cuya formación ha dado lugar a espacios intercristalinos, además de los ya existentes por la sedimentación del detritus en el fondo marino. Esto explica la gran porosidad estructural de la roca. Los agregados de cristales idiomórficos de cuarzo, que forman las argilitas sedimentarias, se formaron por redisolución y recristalización de los detritus cuarcíticos sedimentados en el fondo marino.
- 5.- El resultado de los procesos de formación enunciados fue una roca porosa y permeable a fluidos.

- 6.- La mineralización por cinabrio de la roca encajante, no fue masiva. Los cristales de HgS que crecieron desde el germen depositado hacia la fase vapor y sobre la superficie de las cavidades. La estructura de este cinabrio no es compacta, sino muy deleznable, pulverulenta, debido al microscópico tamaño de los cristales idiomórficos de cinabrio y a los pocos puntos de contacto y unión entre ellos.
- 7.- No existe entre el cinabrio (HgS) y el cuarzo ningún tipo de interacción o cohesión.
- 8.- En la muestras que presentan mineralizados el cuarzo y la goetita, el cinabrio aparece siempre depositado sobre ambos, así como sobre otros minerales minoritarios.
- 9.- La disolución selectiva del SHg mediante reactivos químicos de vía húmeda, ha permitido poner de manifiesto la estructura de la roca argilítica de Chóvar.
- 10.- La estructura del SHg depositado y su singular característica deleznable, permiten pensar en un depósito no singenético con ninguno de los otros minerales presentes en la roca soporte.

6.2. Mineralogénesis.

- 1.- Se ha confirmado que el vapor de HgS puede atravesar sin condensar una porcelana porosa a temperatura suficiente.
- 2.- A $515^{\circ}\text{C} \pm 8^{\circ}\text{C}$ se puede pensar en una volatilización completa del HgS.
- 3.- La velocidad de nucleación de partículas sólidas de SHg por condensación de fase vapor, aumenta con el gradiente térmico

entre el vapor y la superficie en que se deposite.

4.- El SHg depositado por condensación de su fase vapor sobre argilita agotada, puede presentar una estructura no compacta, deleznable, constituida por numerosos cristales microscópicos ($< 4 \mu m$) de SHg orientados y crecidos al azar. Estos agregados mineralizan de forma parcial tanto los cristales idiomórficos de cuarzo, como los otros minerales presentes.

5.- La cohesión entre el SHg y cualquiera de los minerales soporte es mínima.

6.- La génesis que se propone para el yacimiento de Chóvar, se puede enunciar así:

Sulfuro de mercurio en fase vapor prodecente de un HgS magmático, había alcanzado una roca sedimentaria (argilítica) consolidada, pero muy porosa, constituida fundamentalmente, por agregados de cristales de cuarzo, idiomórficos o no. Las formas idiomórficas del cuarzo serán el resultado de una recristalización por redisolución, en el lecho marino sedimentario. La fase vapor condensaría sobre los cristales de la roca en forma de multitud de microcristales de cinabrio, que así mineralizó a las otras fases minerales minoritarias expuestas al flujo de su vapor.

7.- Los ensayos de síntesis confirman esta hipótesis.

7. PROBLEMATICA PENDIENTE.

- 1ª.- Realizar estudios estructurales de muestras extraídas de la mena de Chóvar de zonas más profundas, con el fin de conocer y confirmar detalles estructurales observados sobre los depósitos obtenidos por condensación en zonas próximas al flujo de vapor.
- 2ª.- Diseñar un horno para síntesis en ciclos térmicos variables, que permitan medir temperaturas de depósito de SHg y del vapor, mediante una técnica adecuada de control de temperatura.
- 3ª.- Ampliar el estudio a otras menas de mercurio.
- 4ª.- Realizar estudios estructurales y de síntesis de otros minerales sulfurados, con el fin de comprobar la hipótesis genética ya propuesta y coherente con la expuesta.
- 5ª.- Realizar un estudio cinético con el fin de conocer la influencia de las variables presión y temperatura sobre la nucleación y crecimiento de agregados de SHg, obtenidos por condensación desde su estado vapor.
- 6ª.- Estudiar y desarrollar una técnica experimental que permita determinar con exactitud el punto triple (coexistencia del SHg vapor-sólido-líquido), del cinabrio.

8. APENDICE I

MECANISMO DE NUCLEACION Y CRECIMIENTO DE CRISTALES A PARTIR DE LA FASE VAPOR.

El crecimiento de cristales a partir de un vapor, requiere:

a) una fuente del material; b) el transporte del componente o componentes en el vapor, y c) la producción de un cristal en el sitio de deposición.

El procedimiento para lograrlo puede ser, físico (condensación de un vapor sobresaturado), o puede ser debido a una reacción química. El producto de dichos procesos, puede ser un monocristal, un agregado de cristales, una lámina policristalina o monocristalina, o una película epitáctica.

Sin duda el crecimiento de cristales a partir de la fase vapor requiere alguno de los dos mecanismos siguientes: a) formación de un núcleo estable y posterior crecimiento y b) crecimiento sin nucleación.

Los mecanismos de nucleación pueden ser de dos tipos: nucleación homogénea, y nucleación heterogénea.

La nucleación homogénea de gérmenes o núcleos estables en presencia del vapor de los compuestos cristalizantes, se produce fuera del contacto con el sólido o el líquido, mientras que en la nucleación heterogénea, la formación de un núcleo o germen estable tiene lugar sobre una superficie preexistente (substrato), o sobre una impureza.

En el proceso de nucleación homogénea, el primer paso nece-

sario es la creación de una superficie interfase sólido-gas.

La creación de esta superficie requiere una energía en los estados iniciales muy superior a la que supone el cambio de estado. Sin embargo, si en el sistema existe un gran subenfriamiento (ΔT), una elevada sobresaturación o una energía libre disponible, la energía necesaria será más pequeña.

La energía disponible del sistema es ΔG_{vol} , siendo ésta la energía libre Gibbs por unidad de volumen de las dos fases (en condensación esta energía libre es negativa, por lo que es un factor importante en la reacción). Esta energía disponible que pone el sistema, se encuentra relacionada con el grado de sobresaturación (α), según la ecuación:

$$\Delta G_{vol} = -KT/\Omega \ln \alpha$$

siendo $\alpha = p/p_0$, donde p = presión de vapor de la especie cristalina en el vapor, p_0 = presión de vapor del equilibrio en el cristal, Ω = es el volumen atómico o molecular.

Se ha demostrado (191) que un núcleo cristalino se hace estable sólo después de haber alcanzado un tamaño (tamaño crítico) para el cual el valor de la energía es máximo; cuando el núcleo crece el valor del radio (r) aumenta y la energía disminuye, con lo cual se estabiliza el cristal formado.

La ecuación del cambio de energía libre que acompaña a la formación de un núcleo estable (esférico) de radio (r) es:

$$\Delta G = 4/3 (\pi r^3 \Delta G_{vol}) + 4\pi r^2 \sigma \quad (1)$$

Teniendo en cuenta que ΔG_{vol} es negativo.

r = radio del núcleo

σ = energía interfacial vapor-sólido

Derivando la expresión anterior respecto del radio e igualando a cero, podemos conocer cuál es el valor crítico del radio que proporciona al sistema el valor máximo de la energía libre de Gibbs.

Si $\left(\frac{\partial G}{\partial r}\right) = 0$, $r_c = -2\sigma / \Delta G_{vol}^2$; este valor del radio (radio crítico) si se sustituye en la ecuación

(1) se obtiene:

$$\Delta G^* = 16\pi\sigma / 3 \Delta G_{vol}^2 \quad (2)$$

donde ΔG^* es el valor máximo del incremento de energía libre en el sistema para el valor del radio (r_c) dado.

Se demuestra (192) que ΔG_{vol} puede ser incrementado, si en el sistema existe un gran subenfriamiento (ΔT), de acuerdo con:

$$\Delta G_{vol} = \Delta H \cdot \Delta T / T_e$$

siendo ΔH = el calor latente del cambio de estado, y T_e = temperatura de equilibrio de ese cambio.

De acuerdo con esto, el valor del radio crítico para el cual se estabiliza un núcleo viene dado por:

$$r_c = -2\sigma T_e / \Delta T \cdot \Delta H$$

donde ΔT es negativo.

Por lo tanto, cuanto mayor subenfriamiento exista en el sistema, será menor el tamaño del radio crítico que se necesita para estabilizar el núcleo, es decir, la energía libre Gibbs que requiere el sistema para estabilizar un núcleo de crecimiento, es

menor si existe un elevado grado de subenfriamiento.

Si el crecimiento del cristal a partir de la fase vapor requiere la formación de núcleos bidimensionales de crecimiento (nucleación heterogénea), el valor del incremento de energía libre Gibbs del sistema, debe ser función de: a) el radio crítico del núcleo; b) la energía superficial de la interfase sólido-vapor; c) la distancia interplanar del cristal formado; y d) la energía libre de volumen ΔG_{vol} , de acuerdo con:

$$\Delta G = 2\pi r.a.\sigma + \pi r.^2.a.\Delta G_{vol}$$

r = radio del núcleo

a = distancia interatómica

σ = energía superficial

Igualmente, y como en el tratamiento anterior, existirá un valor del radio que hará máxima esta energía. Este radio es menor (la mitad) que en el caso anterior, siendo su valor: $r_c = -\sigma / G_{vol}$ y el valor de la energía libre Gibbs para este radio es:

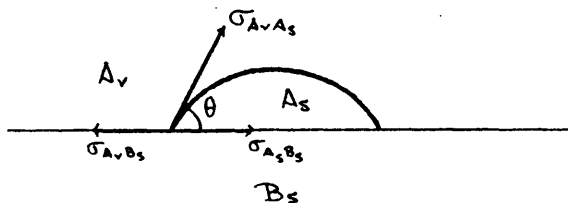
$$\Delta G^* = - \pi \sigma .a / \Delta G_{vol}$$

de donde se deduce que la energía requerida para formar un núcleo de crecimiento bidimensional, es menor que la necesaria para nuclear una esfera de sólido a partir del vapor por nucleación homogénea, y, por tanto, la nucleación heterogénea está más favorecida. Igualmente, se necesita una menor energía de volumen para estabilizar un núcleo sobre una superficie preexistente (substrato).

Los núcleos se estabilizan, en parte, por su contacto con el substrato, por la presencia de impurezas cristalinas o por la presencia de superficies no singulares.

El mecanismo de nucleación heterogénea, puede describirse según el siguiente esquema:

Un núcleo sólido con forma de lente convexa (A_s) nuclea desde el vapor (A_v), sobre el substrato sólido (B_s). El radio de curvatura de la capa esférica del substrato (intersección vapor-núcleo-substrato) determina la velocidad o facilidad de nucleación.



Este se encuentra relacionado con el ángulo θ , que viene determinado por las tres energías interfaciales puestas en juego, mediante la relación:

$$\sigma_{A_v B_s} = \sigma_{A_s B_s} + \sigma_{A_v A_s} \cdot \cos \theta$$

$\sigma_{A_s B_s}$ = energía superficial de la interfase sólido-núcleo

$\sigma_{A_v B_s}$ = energía superficial de la interfase vapor-substrato

$\sigma_{A_v A_s}$ = energía superficial de la interfase sólido-vapor

La nucleación heterogénea es posible para todos los valores de θ , sin incluir $\theta = 180^\circ$. Si el valor de θ es 0° , no se requiere nucleación alguna para hacer crecer un cristal desde la fase vapor.

Becker y Doring (1.935) (193), Volmer y Schultze (1.931) (194) han determinado el número de núcleos bidimensionales de crecimiento formados en un segundo por unidad de superficie, de acuerdo

con:

$$N = B.e^{-\Delta G^*/KT}$$

$$B = 10^{20} \text{ seg}^{-1}$$

K = cte. molar del vapor

T = temperatura absoluta

ΔG^* = valor de energía libre Gibbs

Si se sustituye en la expresión anterior el valor de:

$$\Delta G^* = - \pi G_a^2 / \Delta G_{vol}$$

obtenemos que:

$$N = B.e^{-\pi G_a^2 / \Delta G_{vol} \cdot K \cdot T}$$

Expresando el término en función de la sobresaturación del sistema de acuerdo con:

$$\Delta G_{vol} = - \frac{\rho R \cdot T}{M} \cdot \ln \alpha$$

R = cte. molar de la fase

ρ = densidad de la fase condensada

M = peso molecular

el número de núcleos bidimensionales N será:

$$N = B.e^{-M \cdot a \cdot G_a^2 / \rho \cdot K \cdot T^2 \cdot \ln \alpha}$$

Es decir, la velocidad de formación de núcleos está relacionada con la sobresaturación del sistema.

Los primeros científicos que realizaron un estudio empírico sobre la velocidad de crecimiento de cristales, fueron Volmer y Schultze, estableciendo que existe un valor crítico en la sobresaturación del sistema (α), para el cual el crecimiento de los cristales no se produce.

Hirt y Pound (195, 196) han establecido que la velocidad de crecimiento de cristales desde la fase vapor, está relacionada con el número de átomos o moléculas que se adhieren a una unidad de área por unidad de tiempo (J_e), el cual se encuentra relacionado con la sobresaturación del sistema (α) y con el coeficiente de acomodación de los átomos o moléculas en la superficie del cristal (C_a) de acuerdo con la expresión:

$$J_e = (\alpha - 1) \cdot C_a \left[p_0 (2\pi k.m.T)^{1/2} \right]$$

De lo visto anteriormente se deduce que cuanto mayor es el grado de sobresaturación y mayor el factor de acomodación, más rápidamente difunden los átomos o moléculas desde el vapor a la superficie del cristal, lo que proporciona un mayor crecimiento del mismo.

Cabrera y Coleman (1.963) (197) comentan el tratamiento dado por Gibbs, Kossel (1.927) (198) y Frank (1.949) (199) a la teoría del crecimiento de cristales desde su fase vapor. Estos autores señalan que la estructura cristalina de las superficies de equilibrio (límites de fase sólido-vapor) es importante, e indican que los defectos superficiales y la movilidad atómica en la red, favorecen los procesos de crecimiento. Proponen dos tipos de crecimiento de cristales a partir de su fase vapor: a) cuando el plano de la superficie cristalina es singular (máximo empaquetamiento), se produce un crecimiento planar (estrato); b) si los planos superficiales no son singulares (menor índice de empaquetamiento), el crecimiento en ellos está más favorecido que en el caso anterior, y no requieren la presencia de dislocaciones para su desarrollo; este tipo de crecimiento lo denominan estos autores crecimiento

dendrítico, y con él enlazan con las ideas de Cahn (1.960) (200) según las cuales el crecimiento laminar a partir de su vapor no es probable, realizándose en forma dendrítica. El crecimiento dendrítico tiene, pues, lugar sobre un gran número de planos de baja simetría, y en fase vapor puede ocurrir fácilmente sin necesidad de acudir a dislocaciones, aunque puedan crecer algunas laminas, por ejemplo, la del Zn y Cd (hexagonales), según láminas muy finas normales a su eje [0001].

Desde un punto de vista experimental, el crecimiento dendrítico parece estar favorecido por: a) una gran difusión, favorecida a su vez por la existencia de planos de baja simetría; b) una elevada sobresaturación, o elevada presión parcial del vapor.

Sin embargo, este tipo de crecimiento dendrítico no está suficientemente aclarado, ni es exclusivo de las formas hexagonales, ya que los cristales cúbicos pueden presentar, igualmente, crecimiento dendrítico, y también crecimiento laminar.

En la condensación, los átomos o moléculas del vapor chocan sobre la superficie del sustrato y, si quedan absorbidos, liberan parte de su energía de cambio de estado. La forma absorbida es una situación breve, de cierta libertad de traslación, para acabar fijándose en el punto del plano de menor energía en la superficie del cristal, liberando su calor residual de sublimación. Los cristales crecidos a partir de un vapor son pequeños; su volumen raramente excede de unos milímetros cúbicos.

Si la superficie de depósito es irregular y heterogénea, nuclean con más velocidad que crecen, pero con tiempo bastante, suficiente sobresaturación, y adecuada temperatura, no hay límite

teórico al crecimiento; pueden crecer y estar interrumpida la nucleación. De esta manera, el número de cristales en que pueda condensar una cierta masa de producto evaporado, el tamaño de los cristales, y su preferencia entre la nucleación y el crecimiento, serán el resultado de las condiciones en que se produjo la condensación, de ahí la gran variedad de formas encontradas.

Es obvio, que la estructura del depósito será distinta si la condensación del vapor se hace a fase líquida, y luego solidifica, o directamente a fase sólida (cristalina). Si condensa a temperatura inferior a la de fusión, predomina la nucleación frente al crecimiento. Los cristales se multiplican, su unión es mínima; los agregados resultantes son deleznales. La adherencia al substrato dependerá de la naturaleza (química y física) de éste y del condensado, teniendo en cuenta fenómenos epitáxicos.

En los ensayos de síntesis en fase vapor a partir de una fuente de material sólido $\langle \text{SHg} \rangle$, se deben de tener en cuenta las propiedades termodinámicas del mismo. En nuestro caso, las del SHg , y, sobre todo, la estabilidad térmica de su molécula, que permitirá explicar los posibles mecanismos de nucleación y crecimiento de cristales desde su fase vapor.

Rinse (179), Iredale y Gibson (188), señalan que el SHg vapor se encuentra totalmente disociado en sus elementos, Hg y S por encima de 300°C . De acuerdo con esto, los valores dados en la Tabla XLV (según Rinse), se corresponden con las sumas de las presiones parciales de Hg y S , productos de la descomposición del SHg . Contrariamente, Hsiao y Schlechten (181) señalan que la presión medida corresponde al SHg en estado vapor y no a las presiones de

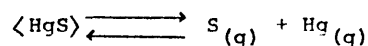
descomposición.

Sen Gupta (189) señala como se vio anteriormente (5.1.1.), que el vapor del SHg no se encuentra disociado en sus elementos Hg y S, sino que aparece como Hg^{2+} y S^{2-} , existiendo una energía de disociación, $D_0 = 2,8 \pm 0,2$ ev, equivalente a 64,568 Kcal/mol.

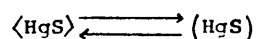
Es notorio destacar, que no se han encontrado datos termodinámicos en la bibliografía consultada sobre la temperatura de descomposición del SHg.

Otros valores encontrados, como la temperatura de fusión del SHg, son contradictorios (201) (202) (203) (204) (183).

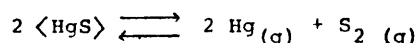
Igualmente, en la Tabla XLVII se recogieron las variaciones de presión de vapor ejercidas por el S_2 , el S_8 o el Hg, en equilibrio con el SHg (108). Estos autores, están igualmente de acuerdo con que el SHg sólido se descompone en Hg y S vapor según:



sin tener en cuenta la reacción de sublimación del SHg sólido:



Si suponemos, igualmente, que todo el SHg se encuentra disociado según la reacción:



la temperatura del equilibrio, calculada a partir de datos termodinámicos recientes (1.977) (205) es de 627°C (a 1 atm.). Comparando este valor (627°C) para el cual $\Delta G = 0$, con el valor de la temperatura correspondiente a la reacción de sublimación (paso de SHg sólido a vapor), $T_s = 580^\circ\text{C}$ (179) se observa que el SHg sólido

do sublima a vapor antes de su total disociación en Hg y S, siempre y cuando no se favorezca por otro mecanismo su descomposición. Este fenómeno (existencia de SHg en fase vapor) está de acuerdo con los datos obtenidos por Sen Gupta. Esto permite considerar que el vapor de SHg no se descompone en el intervalo de temperatura entre 580°C y 627°C a 1 atm. de presión. De acuerdo con esto, y teniendo en cuenta que la variación de la presión de vapor el SHg, está relacionado con la temperatura según:

$$\log P = - 5570/T + 6,475 \quad (1) \quad (P \text{ en atm.})$$

(Datos dados por Zernike J. (206) obtenidos por extrapolación de los datos de Rinse), y aplicando la ecuación de Clasius-Clapeyron

$$(208): \quad \frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_t}{T \cdot \Delta V_t}$$

$$\text{Si } \Delta H_t = \Delta H_s$$

ΔH_s = calor latente molar de sublimación.

V_g = volumen molar del vapor

V_s = volumen del sólido

Suponiendo que todo el sólido se transforma en gas, se deduce que $V_s = 0$ y que $V_g = R.T/P$ (gas ideal), lo que permite aproximar que

$$\text{si } V_s \ll V_g, \Delta V_t = V_g, \text{ de donde: } \frac{dP}{dT} = \frac{P \cdot \Delta H_s}{R \cdot T^2}$$

Integrando la ecuación anterior, y tomando logaritmos decimales, obtenemos que el calor latente de cambio de fase (sublimación) está relacionado con la presión de vapor del gas y la temperatura según:

$$\log P = - \frac{H_s}{2,3 \cdot R \cdot T} + C \quad (2)$$

Igualando las ecuaciones (1) y (2):

$$-\frac{H_s}{2,3.R.T} + C = -5570/T + 6,475$$

De donde se deduce que: $\Delta H_s = 5570.2,3.R$

$$R = 1,987 \text{ cal/}^\circ\text{K mol} \quad \Delta H_s = 25,45 \text{ Kcal/mol}$$

Si aproximamos igualmente el modelo y hacemos válida la curva dada por Hsiao y Schlechten:

$$\log P_{(\text{atm})} = -5,586/T + 6.669$$

aplicando:

$$\log P = -\frac{H_s}{R.T.2303} + C = -5,586/T + 6.669$$

$$-\Delta H_s = -5,586.R.2303 = -25,562 \text{ Kcal/mol}$$

es decir, $\Delta H_s = 25,562 \text{ Kcal/mol}$

Comparando el calor latente de cambio de fase (sublimación) obtenido por aproximación de los datos de Rinse y los obtenidos según Hsiao y Schlechten, observamos una variación de 0,112 Kcal/mol. Por lo que suponemos que el calor latente (aparente) de cambio de estado (sublimación) es del orden de los 25 Kcal/mol \pm 0,5Kcal/mol.

Comparando estos calores latentes de sublimación (obtenidos por aproximación de nuestros modelos termodinámicos), con la energía necesaria para la disociación del SHg gas, se observa que se requiere menor energía para sublimar el SHg sólido que para descomponerlo en estado vapor (siempre y cuando termodinámicamente no se favorezca esta reacción). Lo que nos indica que el SHg posee un rango de estabilidad termodinámica, por lo que el valor dado para las presiones parciales de S y Hg (vapor) (119, 108) no se co--

rresponden con la realidad, ya que consideran totalmente disociado el SHg vapor.

Esta aproximación, teniendo en cuenta la estabilidad de la molécula de SHg en estado vapor (207), permitirá simplificar los mecanismos de nucleación y crecimiento de nuevos cristales a partir del vapor de SHg. Si, por el contrario, como proponen los autores reseñados, el vapor está formado por S y por Hg, se necesitaría un mecanismo complejo para explicar el proceso de nucleación y crecimiento de cristales de SHg por reacción del S y del Hg en fase vapor durante los ensayos de síntesis de ciclo rápido.

9. APENDICE (INDICE SEMANTICO).

ABIGARRADO: Unión de varios colores mal combinados; heterogéneo.

ACCIDENTE: Cambio en la disposición normal de una parte de la corteza.

AFLORAMIENTO: Lugar en el que se asoma a la superficie del terreno un estrato, un filón o una masa mineral cualquiera.

ALTURA: 1° Absoluta (altitud); distancia vertical de un punto de la superficie terrestre a la altura cero (nivel del mar).

ANTICLINAL: Pliegue convexo de estratos levantados en forma de silla o de bóveda alargada, de manera que forman dos pendientes contrapuestas; el pliegue cóncavo se denomina sinclinal.

ANTICLINORIO: Anticlinal de grandes dimensiones y en cuyos lados se encuentran a veces anticlinales y sinclinales; lo contrario se denomina sinclínorio.

ARCILLA: Roca suelta clástica finamente terrosa, formada por cuarzo y minerales arcillosos. Las arcillas son sedimentos marinos y límnicos muy extendidos desde el Cretácico hasta el Pleistoceno.

ARENISCA: Roca sedimentaria permeable, procedente de la cementación de la arena; su dureza y su color depende del elemento cohesionante.

ARENO-LIMOSO: Roca de carácter arenisco y arcilloso, compuesta por arena y limo (arcilla muy fina con más o menos cantidad de cuarzo).

ARRUMBAMIENTO: 1. Sentido del horizonte hacia el cual se dirigen los estratos, 2. Rumbo o dirección media que sigue la línea de costa.

AZOICO: (Azoica o Arcaica). Era más antigua de la historia de la tierra.

BARRA: Banco de arena o grava que se forma en el mar delante de la desembocadura de los ríos, o en éstos delante de las desembocaduras de sus afluentes.

BARRANCO: 1. Despeñadero, precipicio. 2. Grieta profunda que hacen en el terreno las corrientes de agua.

BENEFICIAR: Extraer de un yacimiento, a cielo abierto o subterráneo, metales o minerales útiles.

BRECHA: Rotura o abertura en una cresta, en una pared rocosa, o en el frontón de una costa.

BUNTSANDSTEIN: (bunt = abigarrada; sandstein = arenisca). Nombre que recibe el período inferior del Triásico Germánico, constituido por un depósito de unos 1.000 m. de espesor, fundamentalmente continental, compuesto por arcillas y areniscas de color y conglomerados.

BUZAMIENTO: Sentido en que se inclina una capa o filón.

CABALGAMIENTO: Superposición anormal de un conjunto geológico sobre otro motivada por presiones laterales. Los estratos más antiguos son empujados por encima de otros más recientes, verificándose el contacto de ambas unidades según su plano más o menos inclinado; el plano de cabalgamiento. A la zona de contacto normal se le denomina frente de cabalgamiento.

CABECERA: 1. Origen de un río. 2. Parte más elevada de la cuenca de un río o del valle fluvial.

CALIZA: (piedra caliza). Roca sedimentaria, generalmente marina, de origen clástico químico u orgánico.

CONGLOMERADO: Roca sedimentaria clástica formada por detritos grandes o medianos, redondeados, de roca unidos por cementos calizos, silíceos u otros y consolidados diagenéticamente.

CONCOMITANTE: Que acompaña a otra cosa u obra con ella.

CRIADERO: Relleno filoniano rico en metales.

CORTE GEOLOGICO: Sección vertical a través de un segmento de la corteza terrestre hecha de forma que sea normal a la dirección del estrato (estratos), para obtener así el buzamiento real de los mismos.

CRONOLOGIA: (relativa). Cronología o datación de una realidad o fenómeno con respecto a otro. Un fenómeno geológico es siempre posterior a la formación de los terrenos que afecta y anterior a los que no han sido afectados por él.

CUARCITA: Roca sedimentaria o metamórfica marrón clara o amarillenta, parda rojiza, está formada por granos de cuarzo cementado por cemento silíceo.

DIACLASA: Una fisura en la roca, también se denomina litoclasea.

DIAGENESIS: Consolidación de una roca sedimentaria, tras la deposición sea por presión por recristalización o por la cementación llevada a cabo por aglutinantes contenidos en las soluciones químicas.

DISLOCACION: Perturbación o cambio de posición de una franja rocosa (ej. falla, desplazamiento).

DIVISORIA: 1. Aplíquese a la línea que corresponde en un terreno a los puntos en que las aguas corrientes marchan con direcciones opuestas. 2. Dícese de la línea que señala los límites.

DOLOMIA: Roca formada por carbonatos cálcicos y magnésicos, y de aspecto muy parecido a la calcita.

DOLOMITICO: Semejante a la dolomia, o que contiene esta substancia.

ESTRATIGRAFIA: Parte de la geología que se ocupa de la disposición de los estratos y de los fósiles que contienen, así como de las rocas depositadas.

FACIES: Conjunto de carácter petrográfico que definen un depósito o una roca. La facies de un estrato permite reconstruir el medio en que ha sido depositado.

FALLA: Ruptura de una superficie en dos o más bloques dislocados por movimientos diferenciales de desplazamiento más o menos vertical.

FILON: Relleno mineral o rocoso de una grieta en otra roca más antigua.

FRACTURA: 1. Carácter que presenta la superficie de rompimiento de un mineral. 2. Falla.

GALERIA: Conducto subterráneo que une las diferentes partes de una mina o cueva.

GENESIS: Origen o nacimiento de una cosa.

GRAUWACA: Sedimento Paleozoico de tipo arenisco, de cuarzo, feldespato, mica y clorita.

HORIZONTE: 1. Horizonte geológico u horizonte guía; es la unidad estratigráfica y temporal más pequeña. 2. Horizonte del suelo: capa de suelo más o menos paralela a la superficie con características específicas con respecto a las situadas encima y debajo. El conjunto de horizontes constituye el perfil del suelo.

LAJA: Piedra llana.

LAMINADO: Mineral o roca dispuesto en hojas o láminas.

LEVIGACION: Acción de lavado superficial de las aguas de lluvia.

LIAS: (Jura Negro). La serie o época media del Jurásico, con capas fundamentalmente de arcillas o margas.

LITOLOGIA: Parte de la geología que trata de las rocas.

MAPA GEOLOGICO: Mapa temático que recoge, mediante colores y signos, la situación geológica de una determinada región.

MARGAS: Roca sedimentaria de coloración variada formada por arcilla y caliza carbonatada con porcentajes de mezcla variados. Según que contenga yeso, dolomías o arena, se hablan de margas yesosas, dolomíticas o arenosas. Las margas abundan sobre todo en las formaciones mesozoicas y cenozoicas.

MENA: Veta de sustancia mineral y el mineral mismo, (ganga y mineral).

METAMORFISMO: Transformación que sufren las rocas en el interior de la corteza terrestre a consecuencia de cambios de presión y temperatura. Las nuevas rocas así originadas son denominadas rocas metamórficas.

METASOMATISMO: Reemplazamiento de un mineral por otro de composición diferente; supone la existencia de reacciones químicas entre los minerales que forman la roca y el medio que las rodea.

MICACEO: Que contiene mica o se asemeja a ella.

MILONITICO: Roca triturada a lo largo de planos de perturbación de la corteza terrestre o por el desplazamiento de una masa rocosa sobre el substrato autóctono que se ha consolidado de nuevo.

MINERAL: Cuerpos homogéneos de origen natural que componen la corteza terrestre, sean fruto de combinaciones químicas o elementos. La acumulación de minerales útiles se denomina yacimiento.

MIOCENO: Forma con el Plioceno, uno de los grandes períodos en que se divide la Era Terciaria.

OLIGOCENO: Forma con el Eoceno el Paleoceno, uno de los grandes períodos en que se divide la Era Terciaria.

OROGENESIS: En sentido etimológico, orogénesis significa génesis de las montañas; se entiende por tal los movimientos tectónicos que originan las montañas, y más en general los relieves.

OROGENIA: Es el período durante el cual se forma una cadena de montañas.

OROGENICO: Perteneciente a la orogenia.

OROGRAFIA: Descripción de las formas superficiales de la Tierra, también se le conoce con el nombre de Geomorfología.

PALEOZOICO: La primera de las Eras de la historia del mundo animal; comprende el Cámbrico, el Silúrico, el Carbonífero y el Pérmico. Se le conoce como Era Primaria.

PAROXISMO: Período de máxima intensidad en un movimiento orogénico, sismo.

PIZARRA: En sentido amplio, todas las rocas que pueden exfoliarse en placas delgadas planas. El plano de exfoliación se corresponde generalmente con el plano de estratificación.

PERICLINAL: Dícese de la construcción estratigráfica de volcanes, en los que las capas de la lava y escoria de la parte exterior del cráter buzan en dirección contraria al eje de erupción y las capas de la parte interior buzan en su misma dirección.

POST-HERCIANA (HERCINIANA): Después el plegamiento herciano.

POTENCIA: Altura que posee un estrato de techo a muro.

POZO: Cavidad para descender a la mina, el pozo por donde se extrae el mineral principalmente se conoce como pozo maestro.

RUMBO: Dirección. Punto cardinal de la línea en que la superficie geológica se corta con la horizontal. Perpendicular a la dirección discurre la inclinación o buzamiento.

SEDIMENTO: Depósito de origen detrítico, químico u orgánico fruto de la destrucción mecánica o de alteración de las rocas, de las precipitaciones de elementos disueltos en el agua o de acumulación de materia orgánica en un medio continental o marino.

SERIE: Subdivisión de un sistema o período geológico.

SINGENETICA: Dícese de las formaciones originadas al mismo tiempo que aquello que le rodea. Yacimiento singenético es el formado originariamente a partir del magma o la roca eruptiva.

TECHO: La capa geológica situada sobre un yacimiento (estrato superior). El techo de la galería lo forman los estratos que cuelgan en una cavidad de la mina.

TECTONICA: Parte de la geología que se ocupa de la estructura de la corteza terrestre, en especial de las perturbaciones, plegamientos y de los movimientos que son causa del relieve superficial de la corteza (epirogénesis, orogénesis, sismos, tectogénesis).

TRIASICO: Primera formación del Mesozoico, llamado así por su triple división en: Buntsandstein, Muchelkalk y Keuper, (Trias germánico).

VERTICE: Punto de unión de las dos laderas de una montaña.

ZOCALO: Llanura o plataforma formada por rocas cristalinas; granitos y gneiss.

10. BIBLIOGRAFIA.

(1) F. A. CALVO

"La Metalurgia una disciplina olvidada".
(Salamanca) (1.971).

(2) F. A. CALVO

"La España de los metales".
Patronato Juan de la Cierva de Investigaciones Científica y
Técnica. CENIM (Madrid) (1.964).

(3) F. A. CALVO, J. María GULEMANY, E. VALVERDE

"Estructura y génesis de sulfuros minerales de interés meta-
lúrgico. Aspectos geo-técnicos-económicos del mercurio y dis-
tribución de los yacimientos de sus minerales en España".
Departamento de Metalurgia. Facultad de Ciencias Químicas,
Universidad Complutense de Madrid. Tomo I, Diciembre (1.975).

(4) METAL STATISTICS

American Metal Market, 202 (1.971).

(5) METAL WEEK

Mc.Graw-Hill Publication. January (1.976).

(6) F. A. CALVO

"Cara y Cruz del mercurio".
Discurso de ingreso en la Real Academia de Farmacia. Madrid
(1.975)

(7) METALS BULLENTIN, WORLD STEEL AND METALS NEWS

Friday, pp 39 - May - 7 - (1.982)

- (8) GOLDWATER
"Biological effects of mercury in the enviroment".
I^{er} Congreso Internacional del Mercurio. Barcelona pp 39
(1.974).
- (9) METALS BULLETIN, WORLD STEEL AND METALS NEWS
30 de Enero de 1.979.
- (10) METALS BULLETIN, WORLD STEEL AND METALS NEWS
18 de Diciembre de 1.980.
- (11) J. M^a RIOS
Real Academia de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales de Ma-
drid. Impresión personal de su visita a Rusia (1.979).
- (12) Periódico "YA"
Madrid pp 17 (I-VII-1.981).
- (13) Entrevista personal del Dr. GUILMANY con el Sr. M. OROVIO.
Barcelona (1.975).
- (14) S. SABARIS
"Estudio geológico de la demarcación minera de Chóvar, Cas-
tellón". (1.965).
- (15) INSTITUTO GEOLOGICO Y MINERO
"Mapa geológico de España" Escala 1:50.000, hoja n^a 640
(29-25) SEGORBE (1.974).
- (16) ESPADAN MINERO INDUSTRIAL, S. A.
"Informe privado, sobre la geología de la demarcación mine-
ra de Chóvar, minã de azogue Margarita".
Chóvar 1.930.

- (17) BERMUDEZ POLONIO
"Teoría y práctica de la Espectroscopia de rayos X".
Ediciones Alhambra. Madrid (1.970).
- (18) C. GUILLEMIN
"Microanalyse Qualitative appliquée a la determination des
especies minerales".
Informe particular. (1.953).
- (19) J. BARRAUD
"Pinciples de la Radiocristallographic".
Ed. Masson and Cia. Paris (1.960).
- (20) W. PARRIS, B. W. IRWIN
"Data for X ray Analisis".
Philips Technical Lybrary (1.953).
- (21) W. C. BINGELOW, J. V. SMITH
ASTM. Special Technical publication. 48-N3 (1.964).
- (22) P. PASCAL.
"Tomo V (Hg)".
Ed. Masson and Cia. Paris pp 785 (1.962).
- (23) P. PASCAL
"Tomo XVII (Fe)".
Ed. Masson and Cia, pp 636 - 649. Paris (1.967).
- (24) BLANK
Ann. Chim. (1.926).
- (25) RAY ET ROY
Ind. Joun. (1.959).

- (26) FERRIER
C. R. (1.959).
- (27) COMPTON y ALLISON
"X ray in teory and experiment". D. Vånd Nostrand C. Inc.
(1.947).
- (28) F. CALVO, J. XIBERTA
"Contribución al estudio del beneficio del cinabrio".
Informe del Instituto Tecnológico Emilio Jimeno 04 (1.968).
- (29) F. A. CALVO, A. FORN
"Informe del Instituto Emilio Jimeno", Barcelona 06 (1.968).
- (30) J. M^a GUILMANY
"Geoquímica y descomposición térmica del cinabrio".
Tesina. Instituto Emilio Jimeno, Barcelona (1.970).
- (31) L. G. BARRY, B. MANSON
"Mineralogía".
Ed. Aguilar. pp 644 (1.966).
- (32) ROBERT, RAPP y WEBER
"Enciclopedia of Minerals".
V. Nostrand Reinhold pp 500 (1.974).
- (33) ROGER and KERR
"Optical Mineralogy".
Ed. Mc. Graw Hill Book Company Inc. (1.942).
- (34) L. G. BARRY, B. MANSON
"Mineralogía".
Ed. Aguilar. pp 658-666 (1.966).

- (35) ROBERT, RAPP y WEBER
"Enciclopedia of Minerals".
V. Nostrand Reinhold pp 132 y 504 (1.974).
- (36) F. A. CALVO, J. M^a GUILMANY
"Estudios sobre la estructura y consideraciones sobre la gé-
nesis de menas de mercurio: I Yacimiento de Almadén (Ciudad
Real)".
Revista de la Real Academia de Ciencias Exactas, Físicas y
Naturales de Madrid. Tomo LXXIV cuaderno 3^a pp 401-415.
(1.980).
- (37) F. A. CALVO, J. M^a GUILMANY
"Estudios sobre la estructura y consideraciones sobre la gé-
nesis de menas de mercurio: III Yacimiento de Tarna (León)".
Revista de la Real Academia de Ciencias Exactas, Físicas y
Naturales de Madrid. Tomo LXXIV, cuaderno 3^a pp 434-444
(1.980).
- (38) F. A. CALVO, J. M^a GUILMANY
"Estudios sobre la estructura y consideraciones genésicas de
menas de mercurio: II Yacimiento de Caunedo (Asturias)".
Revista de la Real Academia de Ciencias Exactas, Físicas y
Naturales de Madrid. Tomo LXXIV. Cuaderno 3^a pp 417-431
(1.980).
- (39) F. T. MACKENZIE y R. GEES.
"Quartz: Synthesis at earth-surface conditions".
Science. 6 VII, vol. 173 pp 533-535 (1.973).

- (40) BERGES ACEDO
"Microradiografía de contacto aplicado al estudio de la estructura de menas de mercurio".
Tesis. Departamento de Metalurgia, Facultad de Ciencias Químicas. Universidad Complutense de Madrid (1.979).
- (41) A. M. DAVIS
"Contact microradiography in the study of alloys".
Metallography V. 3 n° 2 pp 165-182 (1.970).
- (42) B. DE CASTRO, J. M. FUSTER, J. M. BONED.
"Notas sobre microradiografía de contacto aplicada al estudio de minerales de hierro, sinterizados y fases sólidas de sus productos de reducción".
Revista INTA, separata 42. Enero (1.956).
- (43) E. P. BERIIN y R. Y. LONGOBUCCO.
"Practical X ray contact microradiography".
Scientific instrument News. Vol. 5 n° 3 pp 4-16 y Vol. 6 pp 1-12. (1.960).
- (44) POLARON EQUIPEMENT. L. T. D.
Instruction manual, specimen coating, unit for SEM E. 5000 series.
- (45) KEVEX CORPORATION
"X ray energy spectrometry".
Kevex Co. Burlingame California (1.973).
- (46) EDAX INTERNATIONAL
"Principles of Edax analysis on the Electron Microscope".
Edax Laboratory Experiments (1.973).

- (47) K. B. KRAUSKOPF
"Introduction to geochemistry".
Ed. Mc. Graw Hill Book Company pp 189 y 559-560 (1.967).
- (48) M. FUSTER
"Geología".
Ed. Paraninfo pp 451 (1.969).
- (49) H. LL. BARNES
"Geochemistry of hidrothermal ore deposits".
Ed. Hot. Reinehart and Wiston. Inc. pps 41, 206-207 (1.967).
- (50) G. D. SHARMA
"Artificial digenesis in quartz sand and carbonates rocks".
Mineral. Deposita 3, pp 232-241 (1.968).
- (51) BRUCE THOMPSON
"A note on the kaolinite-pyrophyllite equilibrium".
Amer. J. Sci. Vol. 268,5 pp 454-458 (1.970).
- (52) K. B. KRAUSKOPF
"Introduction to geochemistry".
Ed. Mc. Graw Hill Book Company pp 266-267 (1.967).
- (53) P. PASCAL
"Tomo XVI (Mn)".
Ed. Masson and Cía. (1.960).
- (54) R. LUNAR
"La sedimentación química y la bioquímica como generadora de yacimientos".
Curso de metodología en la investigación de recursos naturales.
SICUE Madrid (1.979).

- (55) M. POURBAIX
"Atlas d'équilibres électrochimiques".
Ed. Goutier-Villars pp 286-289 y 307-317 (1.963).
- (56) K. F. HEINRICH
"Advances in X ray analysis".
New York Plenum Press (1964) pp 382-394 (1.963).
- (57) N. P. JONES, Ph. D. GAURILOVIĆ, Ln. BEAVEN
"Colour synthesis as an aid to electron probe X ray microanalysis".
Int. Mining and metalurgy pp 274-277 (1.966).
- (58) J. R. HITCHINGS
"Color aide data interpretation".
Research // Developement 3 pp 26-28 (1.976).
- (59) F. SAUPE
"Note préliminaire concernant la g  n  sis du gisement du mercure".
Mineralium Dep  sita 2. pp 26-33 (1.967).
- (60) S. ZUCCHETTI
"Observaciones sul giacimento mercurifero di Almad  n in Spagna".
Ind. Mineraria. 17 pp 529-537 (1.966).
- (61) E. L. DAPPLES
"Silice in sediment".
Sepm Spec publ. n   Society of Economic Paleontologist and mineralogist pp 55. Tulsa Okla. (1.955).

- (62) J. M^a GUILMANY
"Estructura y mineralogénesis del mineral de mercurio de Almadén (Ciudad Real)".
Tesis Doctoral. Universidad de Barcelona, Marzo (1.974).
- (63) PRENAFETA FERRE
"Contribución al estudio de la concentración por flotación del mineral de Almadén".
Tesis Doctoral Universidad de Barcelona, Octubre (1.972).
- (64) TIMERMANS PALMA
"Concentración por flotación de menas de mercurio. Estudio preliminar de la mena de Caunedo (Asturias)".
Tesina leída en el Departamento de Metalurgia, Facultad de Ciencias Químicas. Universidad Complutense de Madrid (1.979).
- (65) B. A. WILLS
"Mineral Processing technology".
Pergamon Press. Oxford vol. 29 pp 151-152 (1.979).
- (66) SEPOR INC.
Section 40 Katalog 1179 P. Box 1252 WILMINGTON
California 90748 15c19.
- (67) P. PASCAL
"Tomo XVII 1^{er}".
Ed. Masson and Cía pp 671 (1.967).
- (68) P. PASCAL
"Tomo XVII 1^{er}".
Ed. Masson and Cía pp 666-667 (1.967).

- (69) M. L. GARCIA
"Contribution à l'étude de la transformation de la goetita en magnetita".
Memoria de Licenciatura. Universidad Católica de Lovaina.
Departamento de Física y Química aplicada (1.974).
- (70) J. R. GUNTER, H. R. SWALD
"Attempt to as systematic classification of topotactic reactions".
Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ. Vol. 53 n° 2 (1.975).
- (71) W. C. KELLY
Amer. Miner. 41 352 (1.956).
- (72) F. KLOCHMANN, O. RANDORH
"Tratado de mineralogía".
Ed. Gustavo Gili S. A. pp 430-437 (1.961).
- (73) I. KOSTOV
"Mineralogy".
Oliver and Boyd Ltd. Edinburg, pp 383-390 (1.968).
- (74) S. B. CHRISTY
"On the genesis of cinnabar deposits".
Amer. J. Sci. V. 17 (1.879).
- (75) J. LECONTE
"On the genesis of metalliferous veins".
Amer. Jour. Sc. Ser. pp 1-19 V 26 (1.883).

- (76) H. KUSS
"Note sur l'état actuel de la mine et l'usine d'Almadén
(Espagne)".
Am. Mines. Fe. V 11 pp 136-146 (1.887).
- (77) G. F. BECKER
"Geology of the quicksilver deposits of the Pacific Slope".
Eight Am. Rep. U. S. Geol. Suc. 2 pp 965 (1.887).
- (78) CALDERON ARANA
"Recientes trabajos sobre el origen y formación de los depósitos de mercurio".
An. Soc. Esp. Hist. Nat. V 23 pp 59-64 (1.894).
- (79) F. PŮSEPNÝ
"The genesis of ore Deposits".
Am. Inst. Min. Eng. Trans. 23 pp 225-226 (1.895).
- (80) F. PŮSEPNÝ
"The genesis of the mercury deposits of the Pacific Coast".
Am. Inst. Min. Met. Eng. Bull. V 36 pp 206-226 (1.914).
- (81) J. D. VILLARELLO
"Génesis de los yacimientos mercuriales de Palomas y Huítzuc en los estados de Durango y Guerrero de la República de México".
Soc. Cent. Antonio Alzate México. Tomo XIX, pp 95-136 (1906).
- (82) E. CORTESE
"A quicksilver Deposits".
Eng. Mining J. V 78 pp 741-742 (1.904).

- (83) J. KNOX
"A study of the sulphur anion and of complex sulphur anions".
Zeit. fur Elektrochemie Vol. 12 pp 477-481 (1.906).
- (84) L. DEMARET
"Les principaux gisements de minerals de mercure du monde".
Annales de mines Belg. G. 9 (1.904).
- (85) B. LOTTI
"Sur giacimenti cinabriferi de L'Alpujarra nelle Sierra Nevada".
R. Com. Geol. Italia Boll. V. X IV pp 395-408 (1.909).
- (86) E. T. ALLEN, J. L. CRENSHAW, MERWIN
"The sulphides of Zinc, Cadmium and Mercury, Their crystalline forme and genetic conditions".
Amer. J. Sci. V.34 n^a 202 (1.912).
- (87) T. M. BRODERICK
"Some experiments bearing on the secondary enrichments of mercury deposits".
Econ. Geol. V. II. 7 (1.916).
- (88) W. H. EMMONS
"The anticlinal theory and some quicksilver deposits".
Eng and Min. Jour. V 107, 21 pp 916-917 (1.917).
- (89) H. W. GOULD
"The Almadén quicksilver mine in Spain".
Min. and Ger. Press. 122 pp 567-569 (1.921).

- (90) F. L. RANSOME
"Quicksilver treatment of ores, uses, mineralogy deposits of the world".
Min. Res. US. pp 367-424 (1.921).
- (91) W. H. CROPP
"The genesis of the Puhipuhi cinnabar deposits, a working hypothesis".
New Zealand Jour. Sci. Technology 5,5 pp 173-177 (1.922).
- (92) R. W. VAN DER VEEN
"The Almadén mercury ores and their connection with igneous rocks".
Econ. Geol. 19 pp 146-156 (1.924).
- (93) P. FABREGA
"Almadén".
Boletín I.G.M.E. Tomo 47 (2^a parte) (1.926).
- (94) LOPEZ PEREA
"Estudio de los criaderos de azogue enclavados en la sierra de la Alpujarra (Granada)".
Índice de materias, catálogo descriptivo de los criaderos minerales de España. V. I. pp 377-379 (1.927).
- (95) BANCHETTI
"Considerazioni e ricerche nell'origine dei giacimenti cinabreriferi in special modo del monte Amiata".
Soc. Toscana. Sci. Mat. Atti men 42, Pisa. Vol. 42, pp 84-97 (1.932).

- (96) M. W. BERNEWITZ
"Occurrence and treatment of mercury ore at small mines".
U. S. Bur. mines. Inf. Circ. 6966 (1.937).
- (97) DREYER
"The geochemistry of quicksilver mineralization".
Econ. Geol. Vol. 35 n° 1, 2 (1.940).
- (98) J. J. FAHEY y M. FLECHER
"The geochemistry of quicksilver mineralization".
Econ. Geol. Vol. 35 n° 3 (1.940).
- (99) J. RAYNAUD
"Le mineral de la mine d'Almadén".
Ann. Soc. Geol. Belg. Vol. 64, 8 pp 226-237 (1.941).
- (100) H. J. FRASER, H. D. WILSON y HENDRY
"Hot Springs deposit of the Coso Mountains (Calif.)".
Calif. Jour. Mines and Geology, vol. 38 n° 3, 4 pp 242 (1.943).
- (101) J. H. JOHNSON
"The Story of Quicksilver, part 5. Almadén, the greatest mine in the world".
Mines Mag. vol. 34 n° 12 (1.943).
- (102) J. H. JOHNSON
"The story of quicksilver, part 6. Idria world's second largest mercury deposits".
Mines Mag. vol. 35,2 (1.945).

- (103) D. C. MCLAREN
"Mercury History, chemistry, occurrence, beneficiation, metallurgy and uses".
Western miner (Vancouver) Vol. 16 (1.943).
- (104) E. H. BAILEY
"Quicksilver deposits of the western Mayacuros district, Sonoma Country California".
California J. Mines and Geol. Vol. 42, pp 199-240 (1.948).
- (105) E. H. BAILEY
"Proth veins formed by immiscible hydrothermal fluids in mercury deposits, California".
Geol. Soc. America. Bull. V. 70, 5 (1.959).
- (106) BENNET
"Almaden worlds greatest mercury mine".
Aime. Min. and Met. pp 493 (1.948).
- (107) MENENDEZ Y L. PUGET
"The riches of Almaden".
Min. World Vol. 11 n° 7, 8 y 9 pp 34-36 (1.949).
- (108) K. B. KRAUSKOPF
"The physical - chemistry of quicksilver transportations in veins fluids".
Econ. Geology, Vol. 46, 5 pp 498-523 (1.951).
- (109) ENCICLOPEDIA BRITANICA, Edición 1.977.

- (110) G. A. THOMPSON
"Transportation and deposition of quicksilver ores in the Terlingua district, Texas".
Econ. Geology. Vol. 49, 2 (1.954).
- (111) E. M. M.
"Les mines de mercure d'Almaden".
Economie et Metallurgie 3488 (1.956).
- (112) F. W. DICKSON, G. TUNELL
"Stability relations of cinnabar and metacinnabar".
Geol. Soc. Amer. Bull. Vol. 67 n^a 12^a 2^a (1.956).
- (113) F. W. DICKSON, G. TUNELL
"Equilibria of red SHg (Cinnabar) and black SHg (metacinnabar)".
Amer. J. Sci. Vol. 256 pp 654-679 (1.958).
- (114) F. W. DICKSON, G. TUNELL
"The stability relations of cinnabar".
Amer. miner. Vol. 44 n^a 5-6 pp 471-487 (1.959).
- (115) A. L. BARNES
"Ore Solutions".
Carnegie Inst. Washington year book 59, pp 137-141 (1.960).
- (116) B. BERCE
"Method and results of geochemical investigation of mercury".
International geological congress, 21st session, Copenhagen Rept. pt 2. Copenhagen (1.960).

- (117) D'COLBERTALDO, SLAVICK
"Il giacimento cinabrifero di Idria in Iugoslavia".
Soc. Min. Ital. (Pendiconti) vol. 27 (1961).
- (118) V. P. FEDORCHUK , KOSTYLEVA y MASLOVA
"Problems of the genesis of mercury-antimony deposits".
Econ. Geol. USA n^a 59, pp 184 (1.963).
- (119) G. TUNELL
"Chemical process in the formation of mercury ores and ores
of mercury and antimony".
Geochim. Cosmochim. Acta vol. 28, pp 1019-1037 (1.964).
- (120) F. W. DICKSON
"Stability of cinnabar in Na₂S solutions at 50-250°C and
1-1800 with geologic applications".
Econ. Geol. Vol 59 pp 625-635 (1.964).
- (121) I. L. KHODAKOWSKIY
"On the transport of heavy metals in hydrothermal solutions
in the form of hydrosulphur".
Trans. form. geochimiya n^a 8, pp 960-971 (1.966).
- (122) H. L. BARNES, S. B. ROMBERGER y M. STEMPROK
"Ore solutions chemistry II. Solubility of SHg in sulfide
solutions".
Econ. Geol. USA. Vol. 62, pp 957-982 (1.967).
- (123) A. M. MOISEYEV
"The wilburg Springs quicksilver California".
Econ. Geol. Vol. 63 n^a 2 pp 169-181 (1.968).

- (124) V. I. SMIRNOV
"The sources of ore forming material".
Econ. Geol. Vol. 63 n^a 4 pp 380-389 (1.968).
- (125) H. C. HELGENSON
"Thermodynamics of hydrothermal systems at elevated temperatures and pressures".
Amer. Journal Science n^a 267 pp 729-804 (1.969).
- (126) F. B. HENDERSON
"Hydrothermal alteration and ore deposition in serpentine type mercury deposits".
Econ. Geol. Vol. 64 n^a 5 pp 489-499 (1.969).
- (127) MONASTERIO Y CORREA
"Notice sur les mines de mercure d'Almaden (Espagne)".
Rev. Univ. miner. Belg. 29, pp 1-26 (1.871).
- (128) N. L. LAUSEN
"The occurrence of minute quantitative of mercury in the Chinle Shales at Lees Ferry Arizona".
Econ. Geol. USA. Vol. 31 pp 610-617 (1.936).
- (129) A. MAUCHER, y F. SAUPE
"Sedimentars Pyrit ans der Zinnober la Gestafle Almaden (Prov. Ciudad Real Spanien)".
Mineral Deposita Vol. 2 pp 312-317 (1.967).
- (130) M. ARNOLD, A. MAUCHER y F. SAUPE
"Syngenetic Pyrite and associated sulphides at the Almaden mercury mine (Spain)".
Ores in sediments: Proc. Intern. Congr. Sedimentology (Heidelberg 1.971) pp 7-19 (1.973).

- (131) F. SAUPE
Tesis Doctoral. Universidad de Nancy (1.973).
- (132) J. P. POLLOCK
"Colloidal deposition of cinnabar".
Amer. Inst. Min. Met. Eng-Tech Pt. (1.944).
- (133) MOISEYEV
"A non Magmatic source for mercury ore deposits".
Econ. Geol. V. 66 (1.971).
- (134) W. D. EHMANN y J. F. LOVERING
"The abundance of mercury in meteorites and rocks by neutron activation analysis".
Geochim. Cosmochim. Acta, vol. 31 pp 357-376 (1.976).
- (135) R. PELLICO
"Minas de cinabrio de Usagre, en Extremadura"
Bol. of Min. IGME (h 68) vol. I n° 40, 6 (1.844).
- (136) F. FERRER
"Estudio de criaderos de Azogue, Zinc, Cobre, Hierro, con descripciones de los de la Alpujarra (Granada)".
Estadística Minera p. 296-4-84 (1.908).
- (137) F. A. CALVO, J. M^a GUILLEMANY
"Mineralogénesis del mineral de Almadén".
Resúmenes 1^{er} Congreso Internacional del Mercurio.
Barcelona I, 189 (1.974).

- (138) F. A. CALVO
"Una nueva hipótesis mineralógica surgida por imágenes obtenidas en el SEM".
Conferencia VI Reunión S.E.M.E. (Universidad de Salamanca) (1.975).
- (139) F. A. CALVO, J. M^a GUILLEMAN
"Structure and origin of mercury ore from Almaden (Spain)".
Trans. Sect. B Inst. Mining Met. 84 pp 146-149 (1.975).
- (140) F. A. CALVO
"La génesis de los minerales, un desafío pendiente".
Discurso de Ingreso en la Real Academia de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales, Marzo 1.979.
- (141) EZQUERRA DEL BAYO
"Details géologiques sur Almaden".
Bull. Soc. Geol. France. 10 sec. 1 pp 106-108 (1.838).
- (142) ROLLAN
"Les gisements de mercure de California".
Annals des mines. Vol. XIV pp 384-429 (1.878).
- (143) A. DORY
"Le mercure dans les Asturies".
Rev. Univ. Mines Belg. Vol. 32 pp 209-242 (1.895).
- (144) C. KALB
"The Almaden quicksilver mine".
Econ. Geology Vol. XVI (1.921).

- (145) V. MARMO
"On the theory of exhalative-sedimentary ores".
Geologika foreningens Storkholm. Vol. LXXX 494 (1.958).
- (146) B. SIEGEL y S. M. SIEGEL
"Mercury emission in Hawai, aerometrie study of the Kalama eruption of 1.977".
Environ. Sci. & Tech, n° 12 pp 1036-1039 (1.978).
- (147) F. B. KRAUSKOPF
Geoch. Cosmochim. Acta 1° 1 (1.956).
- (148) LENHER ET MERRILL
J. Am. Chem. Soc. (1.917).
- (149) ELMER ET NORDBERG
J. Am. Ceram. Soc. 41, 417 (1.958).
- (150) D. CLARK
"The Data of Geochemistry".
U. S. Geol. Surv. Bull. 770 (1.924).
- (151) R. SIEVER
"Silica Solubility 0°C at 200°C and the diagenesis of siliceous sediments".
J. Geol. n° 70 pp 127-150 (1.962).
- (152) G. C. KENNEDY
"A position of the system silica-water".
Econ. Geol. 45, pp 629-653 (1.950).

- (153) G. W. MOREY y HESSELGESSER
"The solubility of some minerals in super-heated steam at high pressures".
Econ. Geol. 46, pp 821-835 (1.951).
- (154) J. A. VAN LIER, P. L. BRUYN y J. OBERBECK
"The solubility of quartz".
I. Phys. Chem. 64, pp 1675-1682 (1.960).
- (155) G. W. MOREY, R. O. FOURNIER y J. J. ROWE
"The solubility of quartz in water in the temperature interval from 25°C to 300°C".
Geochim. Cosmochim. Acta 26, pp 1029-1043 (1.962).
- (156) NIEUWENBURG ET BLUMENDAHL
Rev. Tran. Chem. Pays-Bas 49, 857 (1.930), 53,476 (1.934).
- (157) WYART et SABATIER
C. R. 240, 1905 (1.955).
- (158) N. I. KITAROV
"The 400°C isotherm for the system water-quartz at pressures up to 2000 Kg/cm²".
Geochemistry: pp 55-61 (1.956).
- (159) WYART et SABATIER
C. R. 240, 2157 (1.955).
- (160) S. KITAHARA
"The solubility of quartz in water at high temperatures and high pressures".
Rev. Phys. Chem. Japan 30, pp 109-114 (1.960).

- (161) R. A. LAUDISE y E. D. KOLB
"Síntesis hidrotérmica de monocristales".
Endeavour 28 n^o 105-114 (1.969).
- (162) J. J. LINARES y F. HUERTAS
"Síntesis de minerales a temperaturas ordinarias I. Estudio preliminar".
Bol. Geol. y Min. Vol. LXXXII fascículo 1^a (1.971).
- (163) STEVENS
U. S. Geol. Surv. Prof. paper 185 A-1 (1.934).
- (164) NORTON
Amer. Min. 22-1- (1.937).
- (165) CORRENS, ENGELHARDT
Naturwiss 26-137 (1.938). Chemie der Erde (1.938), 26-1.
- (166) GRUNER
Econ. Geol. 39, 578 (1.944).
- (167) FOLK
Amer. J. Sci. 245-380 (1.947).
- (168) MOREY, CHEN
Amer. Min. 40, 997 (1.955).
- (169) MOREY, FOURNIER
Amer. Min. 46, 680 (1.961).
- (170) HEMLEY
Amer. J. Sci. 257-241 (1.959).

- (171) D. M. KERRILL
"Experiments on the upper stability limit of pirophyllite
at 1,8 K bars and 3,9 K bars water pressure".
Am. Journal Sci. V 266 pp 204-214 (1.968).
- (172) M. T. HEALD
Journal Geology, vol. 64 pp 16-30 (1.956).
- (173) H. SKOLNICK
"The quartzite problem".
Journal sedimentary petrology (USA) 5, pp 12-21 (1.965).
- (174) L. B. KRAUSKOPF
"Introduction to geochemistry".
Ed. Mc. Graw Hill pp 245 (1.967).
- (175) H. LL. BARNES
"Geochemistry of Hidrothermal deposits".
Ed. Holt Rinehart Wiston (1.967).
- (176) K. B. KRAUSKOPF
"The heavy metal content of magmatic vapor at 600°C".
Econ. Geol. V 52 pp 786-807 (1.957).
- (177) K. B. KRAUSKOPF
"The possible role of volatile metal compounds in ore ge-
nesis".
Econ. Geol. pp 22-45 (1.964).
- (178) W. M. B. ROBERTS
"Sulphide syntesis and ore genesis".
Minerlium Deposita 2, pp 188-199 (1.967).

- (179) J. RINSE
"The vapour pressure, disociation, and transition point of mercury sulphide".
Rec. Trav. Chim. pp 28-47 (1.928).
- (180) LANGE
"Handbook of Chemistry 7 Ed.".
Handbook Publishers Inc. Sandusky Ohio (1.949).
- (181) C. M. HSIAO y A. W. SCHLECHTEN
"Volatility and Stability of metallic sulphides".
Journals of metals pp 65-69 (1.952)..
- (182) D. R. HAMILTON
"The synthesys of single crystals of sulphides of Zinc, Cadmium and mercury, and mercury selenide by vapour phase methods".
B. J. Appl. Phys. V. 9, 3, pp 103-105 (1.958).
- (183) D. E. SCHOW
"Growth of simple cristals of SHg".
O. R. N. L. 3 480-109 (1.963).
- (184) D. L. Jr. CURTIS
"Effects of phase transformation on the vapor phase growth of simple crystal SHg".
Jour. Applied. Phy. 33, pp 2.461-2.463. (1.962).
- (185) E. H. CARLSON
"The Growth of SHg and $Hg_3S_2Cl_2$ single crystals by a vapour phase method".
Jour. of cristal Growth 1, pp 271-277 (1.967).

- (186) R. W. POTTER y H. BARNES
"Mercury sulphide stoichiometry and phase relations".
Geol. Soc. Am. Abstr. Programmes V 3, pp 674 (1.971).
- (187) R. W. POTTER
"The systematics of polymorphism in binary sulphides: I phase equilibria in the system mercury-sulphur: II Polymorphism in binary sulphides".
Pennsylvania State University Ph. Dissertation (1.973).
- (188) IREDALE ET GIBSON
Nature, pp 133--185 (1.932).
- (189) SEN-GUPTA
"On the nature of chemical bonding of certain oxides and sulfides".
Proc. Roy. soc. London A- 13.438 (1.934).
- (190) A. BALLESTER
"Lixiviación del cinabrio mediante agentes complejantes en la metalurgia extractiva del mercurio".
Tesis Doctoral. Departamento de Metalurgia. Facultad de Ciencias Químicas. Universidad Complutense de Madrid. Octubre (1.978).
- (191) J. W. GIBBS
"The collected works of J. W. Gibbs, thermodynamics".
V. 1 p 219. Longman Green, New York (1.928).
- (192) B. CHALMERS
"Physical Metallurgy".
Ed. Wiley, New York p. 235 (1.959).

- (193) R. BECKER y W. DORING
Amn. phys. 24: p 719 (1.935).
- (194) M. VOLMER y W. SCHULTZE
Z. Physik. Chem. 156 A: 1 (1.931).
- (195) J. P. HIRT y J. M. POUND
J. Phis. Chem. 64, 619 (1.960).
- (196) J. P. HIRT y G. M. POUND
"Condensation and evaporation".
Progress in materials Science. Vol. 11 B
Ed. Chalmers. Macmillan, New York (1.963).
- (197) N. CABRERA y R. V. COLEMAN
"The art and science of growing crystals".
Ed. J. J. Gilman, Wiley, New York p 3 (1.963).
- (198) W. KOSSEL
Nachr. Ges. Wiss. Gottingen: 135 (1.928).
- (199) F. C. FRANK
Discussions Faraday Soc. 5: 48,67 (1.949).
- (200) J. W. CAHN
Acta Met. 8, 55 (1.960).
- (201) N. A. GARIMOVA
Slozuye Almazo podobuye Polprowodniki
Moskua (1.968).
- (202) TIEDE y SCHLEEDE
"Das Scheuelezn der Sulffide von Zn, Cd, Hg".
Solid State Technol. 7,15 (1.964).

- (203) P. M. KOVALSKY, V. M. MELNIKAN y A. D. SZNEIDER.
Ukr. Fiz. Zh, 11, 921 (1967).
- (204) A. PAJACKOWSKA y E. Z. DZIUBA
"The solubility of SHg, HgSe, and HgTe in Hg".
J. Crystal growth 11, 21 (1.971).
- (205) I. BARIN, O. KNACKE, O. KUBASCHEWSKI
"Thermodynamical properties of inorganic substances (supplement)".
Ed. Springer-Verlag Berlin, Heidelberg. New York (1.977).
- (206) J. ZERNIKE
"On the range of existence of liquid state".
Recueil 60 pp 118-124 (1950).
- (207) M. GRADE y W. HIRSCHWALD
"Equilibrium gas phase composition of IIB/VIA compounds and identification of gaseous MeX (g) molecules".
Z. Anorg. Allg. Chem. 460 pp 106-114 (1980).
- (208) S. GLASSTONE
"Termodinámica para químicos".
Ed. Aguilar pp 273 (1.960).

JOSE M^a GOMEZ DE SALAZAR Y CASO DE LOS COBOS

ESTRUCTURA Y MINERALOGENESIS DE MINERALES SULFURADOS
DE INTERES METALURGICO: MENA DE CHOVAR (CASTELLON)

TOMO

II

(TABLAS Y FIGURAS)

Director: Prof. Dr. D. Felipe A. Calvo

Departamento de Metalurgia
Facultad de Ciencias Químicas
Universidad Complutense de Madrid

Madrid, Junio de 1982

ESTRUCTURA Y MINERALOGENESIS
DE MINERALES SULFURADOS DE
INTERES METALURGICO: MENA DE
CHOVAR (CASTELLON)

II

MEMORIA PRESENTADA POR JOSE M^a
GOMEZ DE SALAZAR Y CASO DE LOS
COBOS PARA ASPIRAR AL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIAS QUIMICAS.

MADRID, JUNIO DE 1982

231

T A B L A S

T A B L A I

[illegible]

T A B L A I I

[illegible]

T A B L A I I I

[illegible]

T A B L A IV

Muestra CH_M1

Línea n°	Diagrama obtenido			Interpretación: Diagrama ASTM						
	dA	I/Io		dA	I/Io	ad	dA	I/Io	ad	
1	4,2588	F		4,26	35	0,0012				
2	3,682	D								
3	3,3408	FFF		3,34	100	-0,0008	3,35	100	-0,01	
4	2,8669	DD					2,86	95	0,0069	
5	2,4415	F		2,458	12	0,0165				
6	2,2640	F		2,282	12	0,010				
7	2,1257	F		2,128	9	0,0023	2,074	25	-0,0517	
8	1,9754	F		1,980	7	0,0043	1,980	35	0,0043	
9	1,8121	FF		1,81	17	-0,0021				
10	1,6592	F		1,67	7	0,01	1,67	25	0,01	
11	1,5306	FF		1,54	15	0,0094				
12	1,4467	D		1,453	3	0,0063				
13	1,3676	FF		1,375	11	0,0074				
14	1,2835	D		1,288	3	0,0045				
15	1,2489	D		1,256	4	0,0073				
16	1,2204	DD		1,228	2	0,0076				
17	1,1937	DF		1,1997	5	0,006				
18	1,1767	DF		1,1802	4	0,0035				
19	1,1480	DD		1,1530	2	0,005				

ASTM 5 - 0490
CuarzoASTM 6 - 0256
Cinabrio

T A B L A V

Muestra CH_M2

Línea n°	Diagrama obtenido			Interpretación: Diagramas ASTM						
	dA	I/Io		dA	I/Io	ad	dA	I/Io	ad	
1	4,2307	F		4,26	35	0,0283				
2	3,6761	DD					3,59	6	-0,0861	
3	3,3482	FFF		3,34	100	-0,0082	3,35	100	0,0018	
4	2,8359	FD					2,86	95	0,0241	
5	2,4377	FD		2,45	12	0,0123	2,375	10	-0,0637	
6	2,2602	FD		2,28	12	0,0198				
7	2,1129	DF		2,12	9	0,0071	2,074	25	-0,0389	
8	1,9645	FD		1,980	6	0,0155	1,980	35	0,0155	
9	1,8060	F		1,81	17	0,004				
10	1,7323	DD					1,735	25	0,0027	
11	1,6678	F		1,67	7	0,0022	1,679	25	0,0112	
12	1,5329	F		1,54	15	0,0071	1,562	6	0,0291	
13	1,4467	DD		1,543	3	0,0963	1,433	8	0,0137	
14	1,3693	BF		1,37	11	0,0007	1,344	12	-0,0253	
15	1,2847	DF		1,288	3	0,0033	1,305	10	0,0203	
16	1,2485	DF		1,256	4	0,0073	1,258	8	0,0093	
17	1,2226	D		1,228	2	0,0054				
18	1,1969	FD		1,1997	5	0,0028	1,197	2	0,0004	
19	1,1802	FD		1,1802	4	0,0027	1,183	4	0,0055	

ASTM 5 - 0490
CuarzoASTM 6 - 0256
Cinabrio

T A B L A VI

Muestra CH₃

Línea n°	Diagrama obtenido			Interpretación: Diagrama ASTM				
	dA	I/Io	dA	I/Io	Δd	dA	I/Io	Δd
1	4,2914	F	4,26	35	-0,0314			
2	3,7385	DD				3,59	6	-0,1485
3	3,3507	FFF	3,34	100	-0,0107	3,35	100	-0,0007
4	3,8482	FD				2,86	95	0,0118
5	2,4486	FD	2,45	12	0,0014	2,37	10	-0,0786
6	2,2816	FD	2,28	12	-0,0016			
7	2,1826	DF	2,12	9	-0,0629	2,074	25	-0,1086
8	1,9725	FD	1,98	6	0,0075	1,98	35	0,0075
9	1,8102	F	1,81	17	-0,0002			
10	1,7367	DD				1,735	25	-0,0017
11	1,6692	F	1,67	7	0,0008	1,679	25	0,0098
12	1,5375	F	1,54	15	0,0025	1,562	6	0,0245
13	1,4543	DD	1,453	3	-0,0013	1,433	8	-0,0213
14	1,3746	FF	1,37	11	-0,0046	1,344	12	-0,0306
15	1,2896	DD	1,288	3	-0,0016	1,305	10	-0,0154
16	1,2532	D	1,256	4	0,0028	1,258	8	0,0048
17	1,2233	DD	1,228	2	0,0047			
18	1,1979	FD	1,1997	5	0,0018	1,197	2	-0,0009
19	1,1794	FD	1,1802	4	0,0008	1,183	4	0,0036
20	1,1528	D	1,1530	2	0,0002	1,135	2	-0,0178

ASTM 5 - 0490
CuarzoASTM 6 - 0256
Cinabrio

T A B L A VII

Muestra: CH₄

Línea n°	Diagrama obtenido			Interpretación: Diagrama ASTM				
	dA	I/Io	dA	I/Io	Δd	dA	I/Io	Δd
1	4,4248	F	4,26	35	-0,164			
2	3,3237	FF	3,34	100	0,0163	3,35	100	0,0263
3	2,8475	FD				2,86	95	0,0125
4	2,4469	F	2,45	12	0,0013	2,37	10	-0,0769
5	2,2575	F	2,28	12	0,0225			
6	2,1002	F	2,12	9	0,0190	2,07	25	-0,0302
7	1,9612	FD	1,98	6	0,0180	1,98	35	0,0180
8	1,8094	FF	1,81	17	0,0006	1,76	20	-0,0490
9	1,6565	FD	1,67	7	0,0135	1,67	25	0,0135
10	1,5299	F	1,54	15	0,0101	1,512	6	-0,0179
11	1,4395	DD	1,453	3	0,0135	1,433	8	-0,0065
12	1,3628	FF	1,37	11	0,0072	1,34	12	-0,0228
13	1,2783	D	1,288	3	0,0093	1,305	10	0,0267
14	1,2514	D	1,256	4	0,0046	1,258	8	0,0066
15	1,2187	DD	1,228	2	0,0093			
16	1,1906	D	1,1997	5	0,0091	1,197	2	0,0064
17	1,1702	D	1,1802	4	0,010	1,183	4	0,0120

ASTM 5 - 0490
CuarzoASTM 6 - 0256
Cinabrio

T A B L A VIII

Muestra CH₅

Línea n°	Diagrama obtenido			Interpretación: Diagramas ASTM				
	dA	I/I ₀	dA	I/I ₀	Δd	dA	I/I ₀	Δd
1	4,0495	F						
2	3,3435	FF	3,34	100	-0,0035	3,35	100	0,0065
3	2,8245	D				2,86	95	0,0355
4	2,4428	FD	2,45	12	0,0072			
5	2,2488	FD	2,28	12	0,0312			
6	2,1171	FD	2,12	9	0,0029	2,07	25	-0,0471
7	1,9685	D	1,98	6	0,0115	1,98	35	0,0115
8	1,8098	F	1,81	17	0,0003	1,76	20	-0,0495
9	1,6856	FD	1,67	7	0,0043	1,67	25	0,0043
10	1,5290	F	1,54	15	0,011	1,562	6	0'033
11	1,4475	DD	1,453	3	0,0055	1,433	8	0,0145
12	1,3702	FF	1,37	11	-0,0002	1,34	12	-00302
13	1,2841	D	1,288	3	0,0039	1,30	10	0,0159
14	1,2494	D	1,256	4	0,0066	1,26	8	0,0106
15	1,2236	DD	1,228	2	0,0044			
16	1,1942	D	1,1997	5	0,0055	1,197	2	0,0028
17	1,1749	D	1,1802	4	0,0053	1,183	4	0,0081

ASTM 5 - 0490
CuarzoASTM 6 - 0256
Cinabrio

T A B L A IX

Muestra: CH₆

Línea		Diagrama Obtenido		Interpretación: Diagrama ASTM										
n°	dA	I	dA	I/Io	Δd	dA	I/Io	Δd	dA	I/Io	Δd	dA	I/Io	Δd
1	4,226	F	4,26	35	0,034				4,18	100	-0,046	3,66	25	-0,04
2	3,70	DD												
3	3,385	FFF	3,34	100	-0,045	3,35	100	-0,035	3,38	10	-0,05			
4	2,864	DF				2,86	95	-0,004						
5	2,704	D							2,69	30	-0,014	2,69	100	-0,014
6	2,466	FD	2,45	12	-0,016				2,452	25	-0,013	2,51	50	0,044
7	2,290	D	2,28	12	-0,01				2,252	10	-0,038			
8	2,120	D	2,12	9	-0,009	2,07	25	-0,059	2,192	20	0,068	2,285	2	0,156
9	1,991	DF				1,98	35	-0,011				2,070	2	0,079
10	1,861													
11	1,822	F	1,81	17	-0,012							1,83	40	0,008
12	1,735	D				1,73	25	-0,005	1,721	20	-0,014			
13	1,679	D	1,672	7	-0,007	1,67	25	-0,009	1,69	10	0,011	1,69	60	0,011
14	1,619	DD							1,606	6	-0,013	1,634	4	0,015
15	1,549	F	1,54	15	-0,009	1,562	6	0,013	1,564	16	0,015	1,596	16	0,047
16	1,463	DF	1,453	3	-0,01	1,433	8	-0,03	1,467	4	0,004	1,484	35	0,021
17	1,379	F	1,37	11	-0,009	1,344	12	-0,035	1,392	8	0,013	1,349	4	-0,03
18	1,263	DF	1,256	4	-0,007	1,258	8	-0,005	1,264	2	0,001	1,258	8	-0,005
19	1,233	DD	1,228	2	-0,005				1,241	2	0,008	1,226	2	-0,007
20	1,207	DF	1,197	5	-0,0073	1,197	2	-0,01	1,198	2	0,009	1,213	4	0,006
21	1,189	DF	1,183	4	-0,0052	1,183	4	-0,006				1,189	8	0,000
ASTM 5 - 0490		ASTM 6 - 0256		ASTM 17 - 0536		ASTM 13 - 0534								
Cuarzo		Cinabrio		Goetita		Hematites								

T A B L A X

Muestra CH₇

Línea nº	Diagrama dA	obtenido I/Io	Interpretación: Diagrama ASTM					
			dA	I/Io	Δd	dA	I/Io	Δd
1	4,222	F	4,26	35	0,038			
2	3,670	D						
3	3,330	FFF	3,34	100	0,01	3,35	100	0,02
4	2,8491	DD				2,86	95	0,0109
5	2,440	F	2,45	12	0,01	2,37	10	-0,07
6	2,272	F	2,28	12	0,008			
7	2,118	FD	2,12	9	0,002	2,07	25	-0,048
8	1,961	FD	1,98	6	0,019	1,98	35	0,019
9	1,803	FF	1,81	17	0,007	1,76	20	-0,043
10	1,665	F	1,67	7	0,005	1,67	25	0,005
11	1,532	F	1,54	15	0,008	1,562	6	0,03
12	1,442	D	1,453	3	0,011	1,433	8	-0,009
13	1,365	FF	1,37	11	0,005	1,344	12	-0,016
14	1,281	DF	1,288	3	0,007	1,305	10	0,024
15	1,249	DF	1,256	4	0,007	1,258	8	0,009
16	1,219	DF	1,228	2	0,009			
17	1,1935	FD	1,1997	5	0,0035	1,197	2	0,0035
18	1,174	FD	1,1802	4	0,0062	1,183	4	0,0143

ASTM 5 - 0490
Cuarzo

ASTM 6 - 0256
Cinabrio

ASTM 5 - 0490
CuarzoASTM 6 - 0256
Cinabrio

T A B L A XI

Muestra CH₈

Línea nº	Diagrama obtenido			Interpretación: Diagrama ASTM					
	dA	I/Io	dA	I/Io	Δd	dA	I/Io	Δd	
1	4,301	F	4,26	35	-0,041				
2	3,715	D							
3	3,330	FFF	3,34	100	0,01	3,35	100	0,02	
4	2,444	FD	2,45	12	0,001				
5	2,276	F	2,28	12	0,004				
6	2,117	FD	2,12	9	0,003				
7	1,963	DF	1,98	6	0,012				
8	1,809	FF	1,81	17	0,001				
9	1,666	F	1,659	3	-0,007				
10	1,535	F	1,54	15	0,005				
11	1,447	DF	1,457	3	0,01				
12	1,372	FF	1,37	11	-0,002				
13	1,284	DF	1,288	3	0,004				
14	1,250	DF	1,256	4	0,006				
15	1,220	D	1,228	2	0,008				
16	1,196	FD	1,1997	5	0,0037				
17	1,173	FD	1,1802	4	0,0072				
18	1,149	D	1,153	2	0,004				
ASTM 5 - 0490				ASTM 6 - 0256					
Cuarzo				Cinabrio					

ASTM 5 - 0490
CuarzoASTM 6 - 0256
Cinabrio

T A B L A X I I

Muestra: CH₃

Línea n°	Diagrama obtenido			Interpretación: Diagrama ASTM				
	dA	I/Io	dA	I/Io	d _d	dA	I/Io	d _d
1	4,246	F	4,26	35	0,014			
2	3,323	FFF	3,34	100	0,017	3,35	100	0,027
3	2,8376	DF				2,86	95	0,0224
4	2,427	DF	2,45	12	0,023			
5	2,246	DF	2,28	12	0,034			
6	2,110	DF	2,12	9	0,011	2,07	25	-0,04
7	1,967	FD				1,96	35	0,013
8	1,805	F	1,81	17	0,005	1,73	25	-0,075
9	1,657	FD				1,67	25	0,013
10	1,533	F	1,54	15	0,007	1,562	6	0,029
11	1,449	D	1,453	3	0,004	1,433	8	-0,016
12	1,370	FF	1,37	11	0,000	1,344	12	-0,026
13	1,282	D	1,288	3	0,006	1,305	10	0,023
14	1,249	D	1,256	4	0,007	1,258	8	0,009
15	1,194	FD	1,1997	2	0,005	1,197	2	0,003
16	1,176	FD	1,1802	4	0,004	1,183	4	0,007
17	1,148	D	1,1530	2	0,005	1,135	2	0,013

ASTM 5 - 0490
CuarzoASTM 6 - 0256
Cinabrio

T A B L A XIII.

Muestra: CH_M 10

[illegible]

T A B L A XIV

Muestra: CH_D 1

Línea n°	Diagrama obtenido			Interpretación: Diagrama ASTM		
	dA	I/Io		dA	I/Io	Δd
1	4,1601	DF		4,26	35	0,089
2	3,2781	FF		3,34	100	0,0619
3	2,8107	F		2,86	100	0,0719
4	2,4250	F		2,45	95	-0,0007
5	2,2328	D		2,28	12	0,025
6	1,9592	DF		1,98	12	0,0472
7	1,7947	F		1,81	35	0,0208
8	1,7098	DD		1,73	25	0,0202
9	1,6526	DD		1,73	25	0,0174
10	1,5221	F		1,54	15	0,0179
11	1,4390	DD		1,43	8	-0,009
12	1,3660	FF		1,37	11	0,004
13	1,2497	D		1,256	12	-0,026
14	1,1930	DD		1,25	4	0,0063
15	1,1712	D		1,197	8	0,0003
				1,1802	5	0,0067
				1,17	2	0,004
				1,17	4	0,0012
ASTM 5 - 0490			ASTM 6 - 0236			ASTM 17 - 0536
Cuarzo			Cinabrio			Goetita

T A B L A XV

Muestra: CH_D 2

línea n°	diagrama obtenido		Interpretación: Diagrama ASTM					
	dA	I/Io	dA	I/Io	Δd	dA	I/Io	Δd
1	4,2207	F	4,26	35	0,0393	4,18	100	-0,0407
2	3,6986	DD						
3	3,3556	FF	3,34	100	-0,0156	3,35	100	-0,0056
4	2,8598	DF				2,86	95	0,002
5	2,5509	D						
6	2,4364	F	2,45	12	0,0136			
7	2,2706	F	2,28	12	0,0094			
8	2,1266	F	2,12	9	0,066	2,074	25	-0,0526
9	1,9725	F	1,98	6	0,0075	1,98	35	0,0075
10	1,8131	FF	1,81	17	0,0031			
11	1,7178	DD				1,73	25	0,0122
12	1,6601	F	1,67	7	0,0099	1,67	25	0,0099
13	1,5382	F	1,54	15	0,0019	1,58	6	0,0419
14	1,4934	D						
15	1,4495	D	1,453	3	0,0035	1,433	8	-0,0165
16	1,3755	FF	1,37	11	0,0055	1,35	6	-0,0255
17	1,2887	D	1,288	3	0,0007	1,30	10	0,0113
18	1,2536	D	1,256	4	0,0024	1,26	8	0,0064
19	1,2263	DD	1,228	2	0,0017	1,25	8	0,0237
20	1,1967	DF	1,1997	5	0,0030	1,197	2	-0,0003
21	1,1784	DF	1,1802	4	0,0018	1,17	4	-0,0084
22	1,1496	D	1,1530	2	0,0034	1,16	4	0,0104
			ASTM 5 - 0490 Cuarzo			ASTM 6 - 0256 Cinabrio		
						ASTM 17 - 536 Goetita		

Muestra: CH₃D

T A B L A XVI

Línea n°	Diagrama obtenido			Interpretación: Diagrama ASTM				
	dA	I/Io	dA	I/Io	Δd	dA	I/Io	Δd
1	5,7488	DD						
2	4,2852	F						
3	3,6731	DD						
4	3,3347	FF	3,34	100	0,0053	3,35	100	0,0153
5	2,8021	F				2,86	95	0,0579
6	2,5601	D						
7	2,4389	D	2,45	12	0,0111			
8	2,2673	D	2,28	12	0,0125			
9	2,1243	D	2,12	9	0,0037	2,07	25	-0,0543
10	1,8665	F				1,98	35	0,0135
11	1,8084	F	1,81	17	0,0016	1,78	20	-0,0484
12	1,7378	DD				1,73	25	-0,0078
13	1,6617	F	1,67	7	0,0083	1,67	25	0,0083
14	1,5329	FF	1,54	15	0,0071	1,562	6	0,0291
15	1,3734	FF	1,37	11	-0,0034	1,35	6	-0,0234
16	1,3374	DD				1,34	12	0,0026
17	1,2883	DD				1,30	10	0,0117
18	1,2547	D		*		1,25	8	-0,0047
19	1,2261	DD				1,24	4	0,0139
20	1,1991	D				1,197	2	-0,0021
21	1,1783	D				1,17	4	-0,0083
22	1,1518	DD				1,16	4	0,0082

ASTM 5 - 0490

ASTM 6 - 0256

Cuarzo

Cinabrio

Muestra CH₃D

T A B L A XVII

Línea n°	Diagrama obtenido			Interpretación: Diagrama ASTM				
	dA	I/Io	dA	I/Io	Δd	dA	I/Io	Δd
1	5,5038	DD						
2	4,2507	F	4,26	35	0,0093			
3	3,3384	FF	3,34	100	0,0016	3,35	100	0,0116
4	2,8750	D				2,86	95	-0,015
5	2,5844	DD						
6	2,4415	F	2,45	12	0,0085			
7	2,2591	F	2,28	12	0,0209			
8	2,1171	F	2,12	9	0,0029	2,07	25	-0,0471
9	1,9604	F				1,98	35	0,0196
10	1,8138	FF	1,81	17	0,0038			
11	1,6609	F				1,67	25	0,0091
12	1,5414	FF	1,54	15	0,0014			
13	1,4483	DD				1,43	8	-0,0183
14	1,3764	FF	1,37	11	0,0064	1,34	12	-0,0364
15	1,2866	DD				1,30	10	0,0134
16	1,2574	D				1,26	8	0,0026
17	1,2299	DD				1,24	4	0,0101
18	1,2002	FD				1,197	2	-0,0032
19	1,1794	FD				1,18	4	0,0006
20	1,1584	D				1,16	4	0,0016

ASTM 5 - 0490

ASTM 6 - 0256

Cuarzo

Cinabrio

T A B L A XVIII

Muestra: CH₅

Línea n°	Diagrama obtenido		Interpretación: Diagrama ASTM			
	dA	I/Io	dA	I/Io	dA	I/Io
1	4,18	F	4,18	100 0,000		
2	3,31	FF	3,38	10 0,07		
3	2,84	DF	2,84	95 0,02		
4	2,68	FD				
5	2,56	DF	2,69	30 0,01	2,69	100 0,01
6	2,44	F			2,51	50 -0,05
7	2,26	DF	2,490	16 0,05		
8	2,23	DF	2,452	25 0,012		
9	2,18	DF	2,25	10 0,02		
10	2,11	DF	2,192	20 0,012		
11	1,97	D				
12	1,81	F				
13	1,72	FD	1,721	20 0,001	1,838	40 0,028
14	1,55	D	1,564	16 0,014	1,690	60 -0,03
15	1,53	FD				
16	1,49	DD	1,509	10 0,019	1,484	35 -0,006
17	1,45	D	1,453	10 0,003	1,452	35 0,002
18	1,37	FD	1,357	8 -0,013		
ASTM 5 - 0490			ASTM 6 - 0256		ASTM 17 - 0536	
Cuarzo			Cinabrio		Goetita	
					ASTM 13 - 0534	
					Hematites	

T A B L A XIX

Muestra: CH _D 6		Interpretación: Diagrama ASTM											
Línea n°	Diagrama obtenido dA I/Io	dA	I/Io	Δd	dA	I/Io	Δd	dA	I/Io	Δd	dA	I/Io	Δd
1	4,20 F	4,26	35	0,06				4,18	100	-0,02			
2	3,33 FF	3,34	100	0,01	3,35	100	0,02						
3	3,14 DD												
4	2,85 F				2,86	95	0,01						
5	2,63							2,69	30	0,06	2,69	100	0,06
6	2,58 DF							2,51	50	-0,07			
7	2,31 F				2,37	10	0,06						
8	2,27 DD	2,28	12	0,01									
9	2,20 DD	2,23	16	0,03				2,21	30	0,01			
10	2,12 DD	2,12	12	0,000									
11	2,06 DD				2,074	25	0,014						
12	1,98 D				1,98	35	0,000						
13	1,82 FD	1,81	17	-0,01				1,838	40	0,018			
14	1,76 DD				1,765	20	0,005						
15	1,73 FD				1,73	25	0,000						
16	1,68 DF				1,679	25	-0,001	1,69	60	0,01			
17	1,34 FD				1,562	6	0,022						
18	1,51 DF							1,484	35	-0,026			
19	1,45 DF				1,433	8	-0,017	1,452	35	0,002			
20	1,38 FD				1,344	12	-0,036						
ASTM 5 - 0490 Cuarzo		ASTM 6 - 0256 Cinabrio				ASTM 17 - 0536 Goetita				ASTM 13 - 0534 Hematites			

T A B L A XX

Muestra CH_D7

Línea n°	Diagrama obtenido			Interpretación: Diagrama ASTM				
	dA	I/Io	dA	I/Io.	Δd	dA	I/Io	Δd
1	4,2811	F	4,26	35	-0,0211			
2	2,6686	F						
3	3,3336	FF	3,34	100	0,0064	3,35	100	0,0164
4	2,9809	D						
5	2,8333	DF				2,86	95	0,0267
6	2,5379	F						
7	2,4622	D	2,45	12	-0,0122			
8	2,3804	DD				2,37	10	-0,104
9	2,2435	FD	2,28	12	0,0365			
10	2,1171	D	2,12	9	0,0029	2,07	25	-0,0471
11	1,9685	FD	1,98	6	0,0115	1,98	35	0,0115
12	1,8131	F	1,817	17	0,0039			
13	1,7483	DD				1,76	20	0,0117
14	1,6656	F	1,672	7	0,0064	1,67	25	0,0044
15	1,5382	FF	1,543	15	0,0028			
16	1,4435	DD				1,433	8	-0,0105
17	1,3702	F	1,375	11	0,0048			
18	1,3394	DD				1,344	12	0,0046
19	1,2871	DD	1,288	3	0,0009			
20	1,2550	D	1,256	4	0,001			
21	1,2236	DD	1,228	2	0,0044			
22	1,1992	DF	1,1997	5	0,0005			
23	1,1808	DF	1,1838	4	0,003			

ASTM 5 - 0290
CuarzoASTM 6 - 0256
Cinabrio

T A B L A XXI

Muestra: CH_D 8

Línea n°	Diagrama obtenido		Interpretación: Diagrama ASTM											
	dA	I/Io	dA	I/Io	Δd	dA	I/Io	Δd	dA	I/Io	Δd	dA	I/Io	Δd
1	4,25	F	4,26	35	0,01				4,18	100	-0,07			
2	3,33	FFF	3,34	100	0,01	3,35	100	0,02	3,38	10	0,05			
3	2,86	FD				2,86	95	0,000						
4	2,70	DF										2,69	100	-0,01
5	2,58	DF							2,58	8	0,000	2,51	50	-0,07
6	2,45	FD	2,453	12	0,003				2,452	25	0,002			
7	2,29	DF	2,282	12	-0,008				2,252	10	-0,038			
8	2,24	D	2,23	6	-0,01									
9	2,19	DD							2,193	20	0,003	2,2001	30	0,0101
10	2,12	D	2,12	9	0,000									
11	2,06	DD				2,07	25	0,01						
12	1,98	FD	1,98	6	0,000	1,98	25	0,000	1,92	6	-0,06			
13	1,81	FF	1,817	17	0,007				1,799	8	-0,011	1,838	40	0,028
14	1,72	DF				1,735	25	0,015	1,721	20	0,001			
15	1,67	DF	1,672	7	0,002				1,694	10	0,024	1,690	60	0,020
16	1,54	F	1,543	15	0,003				1,564	16	0,024	1,596	16	0,056
17	1,45	FD	1,453	3	0,003				1,453	10	0,003	1,484	35	0,034
18	1,37	F	1,375	11	0,005				1,392	8	0,022	1,452	35	0,002
			ASTM 5 - 0490			ASTM 6 - 0256			ASTM 17 - 0536			ASTM 13 - 0534		
			Cuarzo			Cinabrio			Goetita			Hematites		

T A B L A XXII

Muestra CH_D⁹

Línea n°	Diagrama obtenido			Interpretación: Diagrama ASTM				
	dA	I/Io	dA	I/Io	dA	dA	I/Io	dA
1	4,285	F	4,26	35	-0,025			
2	3,733	D						
3	3,334	FFF	3,34	100	0,006	3,35	100	0,016
4	2,588	FD						
5	2,471	FD	2,45	12	-0,021			
6	2,300	FD	2,28	12	-0,02			
7	2,251	D	2,237	6	-0,014			
8	2,133	FD	2,128	9	-0,005			
9	2,003	FD	1,980	6	-0,025			
10	1,81	F	1,81	17	-0,000			
11	1,678	FD	1,672	7	-0,006			
12	1,543	F	1,54	15	-0,003			
13	1,508	D						
14	1,461	D	1,453	3	-0,008			
15	1,380	FF	1,375	11	-0,005			
16	1,295	FD	1,288	3	-0,007			
17	1,261	FD	1,256	4	-0,005			
18	1,232	DF	1,228	2	-0,004			
19	1,206	FD	1,1997	5	-0,0023			
20	1,187	FD	1,1838	4	-0,0032			
21	1,157	DF	1,1530	2	-0,004			

ASTM 5 - 0490
CuarzoASTM 6 - 0256
Cinabrio

T A B L A XXIII

Muestra: CH₃ 10

Línea n°	Diagrama obtenido		Interpretación: Diagrama ASTM					
	dA	I/Io	dA	I/Io	Δd	dA	I/Io	Δd
1	4,24	F	4,26	35	0,02	4,18	100	-0,06
2	3,33	FF	3,34	100	0,01	3,35	100	0,02
3	3,172	D				3,16	30	-0,012
4	2,85	FD				2,86	95	0,01
5	2,73	DF				2,69	30	-0,04
6	2,57	DF				2,58	8	0,01
7	2,45	F	2,45	12	0,000	2,51	50	0,06
8	2,30	DF	2,28	12	-0,002	2,452	25	-0,038
9	2,23	DF	2,23	6	0,000	2,252	10	-0,048
10	2,11	FD	2,12	9	0,01	2,132	20	-0,03
11	1,97	FD	1,98	6	0,01			
12	1,81	F	1,81	17	0,000	2,074	25	-0,036
13	1,73	DF				1,980	35	0,01
14	1,67	DF	1,672	7	0,002	1,799	8	-0,011
15	1,53	FD	1,54	15	0,01	1,721	20	0,009
16	1,49	D				1,694	10	0,024
17	1,45	D	1,453	3	0,003	1,564	16	0,034
18	1,37	F	1,375	11	0,005	1,509	10	0,019
						1,453	10	0,003
						1,392	8	0,017
						1,357	8	-0,018
ASTM 5 - 0490			ASTM 6 - 0256			ASTM 17 - 0536		
Cuarzo			Cinabrio			Goetita		
ASTM 13 - 0534			Hematites					

T A B L A XXIV

Muestra: CH₄1

Línea n°	Diagrama obtenido		Interpretación: Diagrama ASTM		
	dA	I/Io	dA	I/Io	Δd
1	4,283	F	4,26	35	-0,023
2	3,701	DD			
3	3,369	FFF	3,34	100	-0,029
4	2,463	FD	2,45	12	0,077
5	2,266	FD	2,28	12	0,014
6	2,07	FD			
7	1,969	DF	1,98	6	0,011
8	1,807	F	1,801	17	-0,006
9	1,663	FD	1,672	7	0,009
10	1,531	F	1,543	15	0,012
11	1,446	D	1,453	3	0,007
12	1,370	FF	1,370	11	0,000
13	1,2816	DF	1,288	3	0,0064
14	1,251	DF	1,256	4	0,005
15	1,222	DF	1,228	2	0,006
16	1,196	FD	1,1997	5	0,0037
17	1,177	FD	1,1802	4	0,002
18	1,150	D	1,1530	2	0,003

ASTM 5 - 0490
Cuarzo

T A B L A XXV

Muestra: Polvo Rojo Chovar

Línea n°	Diagrama obtenido		Interpretación: Diagrama ASTM		
	dA	I/Io	dA	I/Io	Δd
1	3,3334	FF	3,34	100	0,0166
2	3,1046	DD	3,16	30	0,0554
3	2,8350	FF	2,86	95	0,025
4	2,5593	DDD			
5	2,4187	DDD	2,37	10	-0,0437
6	2,0678	FD	2,07	25	0,0022
7	1,9612	FD	1,98	35	0,019
8	1,7587	FD	1,76	20	0,0013
9	1,7278	FD	1,73	25	0,0022
10	1,6692	F	1,67	25	0,0008
11	1,5604	D	1,56	6	-0,0004
12	1,4263	D	1,433	8	0,0037
13	1,3417	D	1,344	12	-0,0017
14	1,3031	D	1,30	10	-0,0031
15	1,2514	DD	1,25	8	-0,0014
16	1,1754	DD	1,17	4	-0,0054

ASTM 6 - 0256
Cinabrio Puro

T A B L A XXVI

Muestra: CH₂

Línea n°	Diagrama obtenido		Interpretación: Diagrama ASTM		
	dA	I/Io	dA	I/Io	Δd
1	4,301	F	4,26	35	-0,041
2	3,760	DD			
3	3,393	FFF	3,34	100	-0,053
4	2,481	DF	2,41	12	-0,071
5	2,304	FD	2,28	12	-0,024
6	2,136	FD	2,12	9	-0,016
7	1,989	DF	1,980	6	-0,009
8	1,823	F	1,81	17	-0,013
9	1,682	FD	1,672	7	-0,01
10	1,549	F	1,54	15	-0,009
11	1,459	D	1,453	3	-0,006
12	1,380	FF	1,37	11	-0,01
13	1,294	DF	1,288	3	-0,006
14	1,260	DF	1,256	4	-0,004
15	1,232	D	1,228	2	-0,004
16	1,202	FD	1,1997	5	-0,0023
17	1,183	FD	1,1802	4	-0,0028
18	1,156	DF	1,1530	2	-0,003

ASTM 5 - 0490

Cuarzo

T A B L A XXVII

Muestra: CH₃

Línea n°	Diagrama obtenido		Interpretación: Diagrama ASTM					
	dA	I/Io	dA	I/Io	Δd	dA	I/Io	Δd
1	4,234	FD	4,26	35	0,026			
2	3,741	DD						
3	3,329	FFF	3,34	100	0,011			
4	3,030	FD				3,03	100	0,000
5	2,451	FD	2,45	12	-0,001	2,495	14	0,044
6	2,283	FD	2,28	12	-0,003	2,285	18	0,002
7	2,114	FD	2,12	9	0,006	2,095	18	-0,019
8	1,986	DF	1,980	6	-0,006			
9	1,923	DD				1,913	17	-0,01
10	1,867	DD				1,875	17	0,008
11	1,815	FF	1,81	17	-0,005			
12	1,665	F	1,672	7	0,007			
13	1,536	FF	1,543	15	0,007			
14	1,451	D	1,453	3	0,002			
15	1,220	FF	1,228	2	0,008			
16	1,289	DF	1,288	3	-0,001			
17	1,252	DF	1,256	4	0,004			
18	1,225	DD	1,228	2	0,003			
19	1,197	FD	1,1997	5	0,0027			
20	1,178	FD	1,1802	4	0,0022			
21	1,149	D	1,1530	2	0,004			

ASTM 5 - 0490
CuarzoASTM 5 - 0586
Calcita

T A B L A XXVIII

Muestra CH₄

Línea nº	Diagrama obtenido			Interpretación: Diagrama ASTM				
	dA	I/Io	dA	I/Io	Δd	dA	I/Io	Δd
1	4,242	F	4,26	35	0,018			
2	3,686	DD						
3	3,3486	FFF	3,34	100	-0,046	3,35	100	-0,036
4	2,852	DD				2,86	95	0,008
5	2,558	DD						
6	2,437	FD	2,45	12	0,013			
7	2,271	FD	2,28	12	0,009			
8	2,113	FD	2,128	9	0,007	2,07	25	-0,044
9	1,965	DF	1,98	6	0,015	1,98	35	0,015
10	1,807	F	1,81	17	0,003	1,76	25	-0,047
11	1,663	FD	1,67	7	0,007	1,67	26	0,007
12	1,534	F	1,543	15	0,009	1,562	6	0,028
13	1,448	D	1,453	3	0,005	1,433	8	-0,015
14	1,369	FF	1,37	11	0,001	1,344	12	-0,025
15	1,284	DF	1,283	3	-0,001	1,305	10	0,021
16	1,251	DF	1,256	4	0,005	1,258	8	0,007
17	1,222	DD	1,228	2	0,006			
18	1,194	FD	1,1997	5	0,057	1,197	2	0,003
19	1,175	FD	1,1802	4	0,0052	1,1883	4	0,014
20	1,147	D	1,1530	2	0,005			

ASTM 5 - 0490
CuarzoASTM 6 - 0256
Cinabrio

T A B L A XXIX

Muestra: CH₅

Línea n°	Diagrama obtenido			Interpretación: Diagrama ASTM					
	dA	I/Io	dA	I/Io	Δd	dA	I/Io	Δd	
1	4,266	F	4,26	35	-0,006				
2	3,373	FFF	3,34	100	-0,033	3,35	100	-0,023	
3	2,837	D				2,86	95	0,023	
4	2,459	FD	2,45	12	-0,009				
5	2,290	FD	2,28	12	-0,01				
6	2,106	F	2,12	9	0,02	2,07	25	-0,036	
7	1,967	DF	1,98	6	0,013	1,98	35	0,013	
8	1,732	F				1,73	25	-0,002	
9	1,662	FD				1,67	25	0,008	
10	1,531	F	1,543	15	0,012				
11	1,449	D	1,453	3	0,004	1,433	8	-0,016	
12	1,421	DD							
13	1,370	FF	1,37	11	0,000	1,34	12	-0,030	
14	1,284	DF	1,283	3	-0,001	1,30	10	0,016	
15	1,251	DF	1,256	4	0,005	1,258	8	0,007	
16	1,222	DD	1,228	2	0,006				
17	1,195	FD	1,1997	5	0,004	1,197	2	0,002	
18	1,175	FD	1,1802	4	0,005	1,1883	4	0,002	
19	1,148	D	1,153	2	0,005				

ASTM 5 - 0490
CuarzoASTM 6 - 0256
Cinabrio

T A B L A XXX

Muestra: CH₆

Línea nº	Diagrama obtenido		Interpretación: Diagrama ASTM		
	dA	I/Io	dA	I/Io	Δd
1	4,202	F	4,26	35	0,058
2	3,344	FFF	3,34	100	-0,004
3	2,424	DF	2,453	12	0,031
4	2,266	DF	2,28	12	0,014
5	2,104	DF	2,12	9	0,016
6	1,965	DF	1,99	6	0,015
7	1,800	F	1,81	17	0,01
8	1,655	FD	1,67	7	0,015
9	1,529	F	1,543	15	0,014
10	1,440	D	1,453	3	0,013
11	1,369	FF	1,37	11	0,001
12	1,281	DF	1,28	3	-0,001
13	1,245	DF	1,25	5	0,005
14	1,220	D	1,228	2	0,008
15	1,194	FD	1,1997	5	0,057
16	1,170	FD	1,1802	4	0,0102
17	1,149	D	1,153	2	0,004

ASTM 5 - 0490
Cuarzo

T A B L A XXXI

Muestra: CH₇

Línea nº	Diagrama obtenido		Interpretación: Diagrama ASTM					
	dA	I/Io	dA	I/Io	Δd	dA	I/Io	Δd
1	4,212	F	4,26	35	0,048			
2	3,724	D						
3	3,376	FFF	3,34	100	-0,036	3,35	100	-0,026
4	2,846	FD				2,86	95	0,014
5	2,731	DD						
6	2,468	F	2,45	12	-0,015			
7	2,287	FD	2,28	12	-0,007			
8	2,132	F	2,12	9	-0,012	2,07	25	-0,062
9	1,977	FD	1,98	6	0,003	2,07	35	0,003
10	1,821	F	1,81	17	-0,011			
11	1,669	FD	1,67	7	0,001	1,67	25	0,001
12	1,551	F	1,543	15	-0,008	1,502	6	-0,049
13	1,455	D	1,453	3	-0,002	1,433	8	-0,022
14	1,417	DD						
15	1,375	FF	1,37	11	-0,005	1,344	12	-0,031
16	1,285	DF	1,2838	3	-0,0012	1,258	8	-0,027
17	1,229	DD	1,228	2	-0,001			
18	1,202	FD	1,1997	5	-0,0023			
19	1,181	FD	1,1802	4	0,0008			
20	1,153	D	1,1530	2	0,0000			

ASTM 5 - 0490
Cuarzo

ASTM 8 - 0256
Cinabrio

Muestra: CH₉

T A B L A XXXII

Línea nº	Diagrama obtenido			Interpretación: Diagrama ASTM				
	dA	I/Io	dA	I/Io	Δd	dA	I/Io	Δd
1	4,379	F	4,26	35	-0,119			
2	3,785	DF						
3	3,413	FFF	3,34	100	-0,073	3,35	100	-0,063
4	3,196	D				3,16	30	-0,036
5	2,900	DF				2,88	95	-0,04
6	2,777	DF						
7	2,604	DD						
8	2,491	FD	2,453	12	-0,038			
9	2,317	FD	2,28	12	-0,037			
10	2,152	FF	2,128	9	-0,024	2,07	25	-0,102
11	1,993	F	1,98	6	-0,013	1,98	35	-0,102
12	1,841	FF	1,81	17	-0,031			
13	1,677	F	1,67	7	-0,007	1,67	25	-0,007
14	1,679	FF						
15	1,463	DF	1,453	3	-0,01			
16	1,431	DD				1,433	8	0,002
17	1,384	F	1,37	11	-0,014	1,344	12	-0,04
18	1,279	D				1,258	8	-0,021
19	1,258	DF	1,256	4	-0,002			
20	1,231	D	1,228	2	-0,003			
21	1,205	F	1,1997	5	-0,0053	1,197	2	-0,008
22	1,184	F	1,1802	4	-0,0038	1,1883		0,0043
23	1,158	FD	1,1530	2	-0,005			

ASTM 5 - 0420

Cuarzo

ASTM 6 - 0256

Cinabrio

Muestra: CH₉

T A B L A XXXIII

Línea nº	Diagrama obtenido			Interpretación: Diagrama ASTM				
	dA	I/Io	dA	I/Io	Δd	dA	I/Io	Δd
1	4,252	F	4,26	35	0,008			
2	3,723	D						
3	3,361	FFF	3,34	100	-0,021	3,35	100	-0,011
4	3,130	DD				3,16	30	0,03
5	2,873	D				2,86	95	-0,013
6	2,471	DF	2,453	12	-0,018			
7	2,283	FD	2,28	12	-0,003			
8	2,177	FD				2,07	25	-0,107
9	1,969	DF	1,98	6	0,011	1,98	35	0,011
10	1,817	F	1,817	17	0,000			
11	1,674	FD	1,67	7	-0,004	1,67	25	-0,004
12	1,538	F	1,543	15	0,005	1,562	6	0,024
13	1,455	D	1,453	3	-0,002			
14	1,423	DD				1,433	8	0,01
15	1,377	FF	1,375	11	-0,002	1,344	12	-0,033
16	1,292	DF	1,283	3	-0,009			
17	1,256	DF	1,256	4	0,000	1,256	8	0,000
18	1,228	D	1,228	2	0,000			
19	1,203	FD	1,1997	5	-0,003	1,197	2	-0,006
20	1,180	FD	1,1802	4	0,0002	1,1883	4	0,0083
21	1,153	D	1,1530	2	0,000			

ASTM 5 - 0420

Cuarzo

ASTM 6 - 0256

Cinabrio

T A B L A XXXIV

Muestra: CH_v10

Línea	Diagrama obtenido			Interpretación: Diagrama ASTM					
n°	dA	I/Io	dA	I/Io	Δd	dA	I/Io	Δd	
1	4,418	F	4,26	35	-0158				
2	3,750	D							
3	3,435	FFF	3,34	100	-0,095	3,35	100	-0,085	
4	3,192	D				3,16	30	-0,032	
5	2,890	FD				2,86	95	-0,03	
6	2,757	D							
7	2,608	DD							
8	2,488	FD	2,453	12	-0,035				
9	2,314	FD	2,28	12	-0,034				
10	2,150	FD	2,12	9	-0,03				
11	2,000	DF	1,98	6	-0,02	1,98	35	-0,02	
12	1,835	F	1,81	17	-0,025				
13	1,658	FD	1,67	7	0,012	1,67	25	0,012	
14	1,550	F	1,543	15	-0,007	1,562	6	-0,018	
15	1,460	DF				1,433	8	-0,027	
16	1,381	F	1,37	11	-0,011				
17	1,293	FD	1,283	3	-0,01	1,305	10	0,012	
18	1,261	FD	1,256	4	-0,005	1,258	8	-0,003	
19	1,228	DF	1,228	2	0,000				
20	1,203	FD	1,1997	5	-0,0033	1,197	2	-0,003	
21	1,182	FD	1,1806	4	-0,0018	1,1883	4	-0,0063	
22	1,154	D	1,1530	2	-0,001				
ASTM 5 - 0490						ASTM 6 - 0256			
Cuarzo						Cinabrio			

T A B L A XXXV

Muestra: CH_D T1

Línea n°	Diagrama obtenido			Interpretación: Diagrama ASTM					
	dA	I/Io	dA	I/Io	Δd	dA	I/Io	Δd	
1	4,1751	100	4,18	100	0,0039				
2	3,8910	20				3,65	25	-0,24	
3	3,3302	45	3,38	10	0,049				
4	2,7005	30				2,69	100	-0,0109	
5	2,6846	30	2,69	30	0,0054				
6	2,5048	80	2,452	25	-0,0528	2,51	50	-0,0052	
7	2,1901	20	2,192	20	0,0019				
8	1,7969	15	1,799	8	0,0021	1,838	40	0,0411	
9	1,7421	10	1,721	20	0,0211				
10	1,7174	20				1,69	60	-0,0274	

ASTM 17 - 0536	ASTM 13 - 0534
Goetita	Hematitas

T A B L A XXXVI

Muestra: CH_D T'1

Línea		Diagrama obtenido			Interpretación: Diagrama ASTM					
nº	dA	I/Io	dA	I/Io	Δd	dA	I/Io	Δd		
1	4,195	100	4,18	100	-0,015					
2	2,7097	25				2,69	100	-0,0197		
3	2,6919	30	2,69	30	-0,0019					
4	2,5880	15	2,58	8	-0,008					
5	2,5785	15	2,520	4	-0,0585					
6	2,4950	15	2,49	16	-0,005	2,51	50	0,0149		
7	2,4519	50	2,452	25	0,0001					
8	2,4489	40								
9	2,2980	15	2,252	10	-0,046	2,285	2	-0,013		
10	2,1978	15	2,192	20	-0,0058	2,201	30	0,0032		
11	1,7488	25				1,838	40	0,0892		
12	1,7237	28	1,721	20	-0,0027					
13	1,718	25				1,69	60	-0,028		
14	1,5865	15	1,564	16	-0,0225	1,596	16	0,0095		
				ASTM 17 - 0530		ASTM 13 - 0534				
				Goetita		Hematites				

TABLA XXXVII

FASES MINERALES PRESENTES

Muestra	Cuarzo	Cinabrio	Calcita	Goetita	Hematites
CH _M 1	+	+			
CH _M 2	+	+			
CH _M 3	+	+			
CH _M 4	+	+			
CH _M 5	+	+			
CH _M 6	+	+		+	+
CH _M 7	+	+			
CH _M 8	+	+			
CH _M 9	+	+			
CH _M 10	+	+		+	+
CH _D 1	+	+		+	
CH _D 2	+	+		+	
CH _D 3	+	+			
CH _D 4	+	+			
CH _D 5	+	+		+	+
CH _D 6	+	+		+	+
CH _D 7	+	+			
CH _D 8	+	+		+	+
CH _D 9	+	+			
CH _D 10	+	+		+	+
CH _V 1	+				
P. Rojo		+			
CH _V 2	+				
CH _V 3	+		+		
CH _V 4	+	+			
CH _V 5	+	+			
CH _V 6	+				
CH _V 7	+	+			
CH _V 8	+	+			
CH _V 9	+	+			
CH _V 10	+	+			
CH _D T1				+	+
CH _D T'1				+	+

TABLA XXXVIII

Coefficientes de absorción (cm^2/g) de distintas fases minerales para diferentes longitudes de onda.

Fases Minerales	λ (Å)		
	1,2	1,5	1,6
Quarzo	16,72	32,2	39,1
Dolomita	24,36	45,84	56,26
Calcita	37,34	69,95	86,42
Circón	42,26	77,98	92,25
Rutilo	64,5	118,1	137,04
Pirolusita	93,23	169,3	201,89
Pirita	94,03	117,6	215,5
Goetita	103,17	182,2	223,36
Cinabrio	111,4	192,8	220,7
Hematites	116,4	201,7	247,2
Mercurio	122,0	210,6	240,0
Baritina	123,0	211,6	246,8

TABLA XXXIX

Grado de absorción (cm^2/g) de las fases minerales presentes en la mena de Chóvar, frente a la radiación K_{α} del Cu

Orden de menor a mayor grado de absorción	Fases minerales presentes en la Mena de Chóvar
1	Quarzo (32,2)
2	Calcita (69,95)
3	Sílico Aluminatos
4	Circón (77,98)
5	Rutilo (118,1)
6	Pirolusita (169,3)
7	Goetita (182,2)
8	Cinabrio (192,8)
9	Hematites (201,7)
10	Baritina (211,6)

TABLA XI

Anticátodo	λ	F (z)	K _v (voltios)	i, mA
Cobre	1,5405	Ni ₍₂₈₎	20.000	12
Molibdeno	0,711	Zr ₍₄₀₎	40.000	10

TABLA XII

Coefficientes de absorción de las distintas fases minerales para la radiación K_α del Cu.

FASES MINERALES	Coefficiente de absorción (cm ² /g)
Cuarzo	32,2
Dolomita	45,84
Calcita	64,95
Circón	77,98
Rutilo	118,1
Pirolusita	169,3
Pirita	177,6
Goetita	182,2
Cinabrio	192,8
Hematites	201,7
Mercurio	210,6
Baritina	211,6

TABLA XLII

Coefficientes de absorción (cm²/g) para distintas fases minerales y anticátodos.

FASES MINERALES	Anticátodo - Radiación		
	Cu (K _α)	Mo (K _α)	Cr (K _α)
PRESENTES.			
Cinabrio	192,8	109,0	118,1
Goetita	182,2	23,5	73,9
Hematites	201,7	27,3	93,1

TABLA XLIII

Eh (voltios)	pH	Concentración molar
0,4	4	$3,835 \times 10^{-7}$
0,4	7	$3,837 \times 10^{-16}$
0,4	9	$3,335 \times 10^{-22}$
0,0	4	no precipita
0,0	6	$2,24 \times 10^{-6}$
0,0	7	$2,24 \times 10^{-9}$
0,0	9	$2,24 \times 10^{-15}$
-0,3	4	no precipita
-0,3	7	$2,685 \times 10^{-4}$
-0,3	9	$2,682 \times 10^{-10}$

TABLA XLIV

Eh (voltios)	pH	Concentración molar
0,4	4	0,15 (no precipita)
0,4	7	$1,48 \times 10^{-10}$
0,4	9	$1,48 \times 10^{-16}$
0,0	4	no precipita
0,0	6	0,863 (no precipita)
0,0	7	$8,63 \times 10^{-4}$
0,0	9	$8,63 \times 10^{-10}$
-0,3	4	no precipita
-0,3	7	no precipita
-0,3	9	$1,03 \times 10^{-4}$

TABLA XLV

Presión de vapor del sulfuro de mercurio en función de la temperatura, datos tomados de Rinsen.

T °C	Presión de Hg en cm
333	0.11
345	0.19
351	0.21
356	0.28
360	0.31
371	0.74
378	0.59
331	0.14
351	0.27
357	0.33
359	0.37
365	0.42
373	0.53
378	0.68
383	0.74
392	0.96
395	1.05
400	1.20
409	1.54
422	2.23
429	2.57
457	5.30
472	7.38
473	8.64
491	11.53
501	14.7
521	22.15
540	34.0
564	52.6
582	74.0
599	98.3
633	176.6
651	238.5

T A B L A XLVI

CALENTAMIENTO	
Presión atm. de Argon	Tª de transformación °C
1	339,2
1,75	339
2	339
4,3	338,8
6,2	338,9
8	339,2
9,8	339,9
ENFRIAMIENTO	
1	289,8
1,75	290,8
2	290,1
4,1	290,1
6	290,6
8	291,9
9,8	292,8

T A B L A XLVII

Presiones de vapor de mercurio y azufre vapor en equilibrio con SHg, a partir de los datos de Kelley's (1), Richowsky, Rossini y Latimer (2), Treadwell y Schaufelberguer (3) y Makolin (4).

(1)	T °C	S ₈ atm	Hg atm	S ₈ atm	Hg atm
	27	$2,6 \times 10^{-15}$	$5,2 \times 10^{-15}$	$1,7 \times 10^{-15}$	$1,4 \times 10^{-14}$
	127	$9,1 \times 10^{-10}$	$1,8 \times 10^{-9}$	$4,7 \times 10^{-10}$	$3,8 \times 10^{-9}$
	227	$1,8 \times 10^{-6}$	$3,6 \times 10^{-6}$	$8,3 \times 10^{-7}$	$6,6 \times 10^{-6}$
	327	$2,9 \times 10^{-4}$	$5,8 \times 10^{-4}$	$1,2 \times 10^{-4}$	$9,6 \times 10^{-4}$
(2)	25	$1,0 \times 10^{-13}$	$2,0 \times 10^{-13}$		
	127	$1,3 \times 10^{-8}$	$2,6 \times 10^{-8}$		
	227	$1,0 \times 10^{-5}$	$2,4 \times 10^{-5}$		
	327	$9,3 \times 10^{-4}$	$1,9 \times 10^{-3}$		
(3)	27	$1,3 \times 10^{-12}$	$2,6 \times 10^{-12}$		
	127	$4,6 \times 10^{-7}$	$9,2 \times 10^{-7}$		
	227	$6,4 \times 10^{-4}$	$13,6 \times 10^{-4}$		
	327	$8,2 \times 10^{-2}$	$16,2 \times 10^{-2}$		
(4)	25	$1,7 \times 10^{-14}$	$3,4 \times 10^{-14}$		
	127	$0,6 \times 10^{-8}$	$1,2 \times 10^{-8}$		
	227	$1,0 \times 10^{-5}$	$2,0 \times 10^{-5}$		
	32	$1,3 \times 10^{-3}$	$2,6 \times 10^{-3}$		

TABLA XLIX

Nº CICLO	Nº ENSAYO	Temperatura máxima inte- rior Calder- rín nº 4 ± 8°C	Tiempo To- tal del Ensayo (s)	Temperatura Externa precalentamiento Calderines ±8°C						Masa de su- 9 Introducido en el Calderín nº 4 (g)
				1º Calderín		2º Calderín		3º Calderín		
				min.	max.	min.	max.	min.	max.	
1	ES28	726	143	147	- 197	172	- 246	183	- 295	1
2	ES22	729	155	22	- 86	25	- 197	25	- 246	1
3	ES25	729,5	177	25	- 50	25	- 74	25	- 184	1
4	ES16	732	210	50	- 86	122	- 134	110	- 235	1
5	ES21	734,5	225	122	- 209	110	- 222	197	- 276	1
6	ES33	735	252	26	- 72	25	- 172	25	- 197	1
7	ES19	735	300	98	- 147	197	- 205	160	- 236	1
8	ES24	735	300	134	- 246	123	- 259	119	- 273	1
9	ES23	735	350	122	- 147	135	- 266	143	- 276	1
10	ES20	735	355	98	- 147	117	- 197	113	- 210	1
11	ES17	735	355	110	- 235	62	- 202	197	- 260	1
12	ES15	735	645	167	- 246	153	- 237	180	- 250	1

TABLA L

Nº CICLO	Nº CICLO	Temperatura máxima inte- rior Calderín nº 4 ± 8°C	Tiempo To- tal del ensayo (s)	Temperatura Externa Precalentamiento Calderines ± 8°C						Carga en gramos		
				1º Calderín		2º Calderín		3º Calderín		Siq	Hg	Cl ₂ Hg
				min.	max.	min.	max.	min.	max.			
1	ES29	723,5	115	25	74	25	147	25	187	0,9451	0,1749	-
2	ES27	732	201	25	74	45	172	25	183	1,0123	0,791	-
3	ES30	732,5	215	25	134	25	172	25	195	0,6594	0,072	-
4	ES31	735	258	25	93	26	147	25	87	1,0442	0,0461	-
5	ES32	735	265	25	87	25	163	25	163	0,7406	0,279	-
6	ES26	735	273	25	62	25	74	25	177	0,8301	-	0,0079

T A B L A L I

Muestra: Polvo SHg "Probus" químicamente puro

Línea n°	Diagrama obtenido		Interpretación: Diagrama ASTM		
	dA	I/I ₀	dA	I/I ₀	ad
1	3,33	FF	3,359	100	0,029
2	3,135	F	3,165	28	0,030
3	2,844	FF	2,863	95	0,019
4	2,36	DD	2,375	9	0,015
5	2,0645	F	2,075	25	0,010
6	2,015	D	2,026	12	0,011
7	1,9715	F	1,980	35	0,009
8	1,894	DD	1,900	3	0,006
9	1,7575	D	1,765	21	0,008
10	1,7265	F	1,735	27	0,009
11	1,6735	F	1,679	25	0,005
12	1,579	DD	1,583	5	0,004
13	1,56	DD	1,552	6	0,002
14	1,4325	D	1,433	8	0,007
15	1,396	DD	1,401	2	0,005
16	1,353	DD	1,358	5	0,005
17	1,343	D	1,344	12	0,001
18	1,303	D	1,305	10	0,002
19	1,267	DD	1,269	4	0,002
20	1,2555	DD	1,258	7	0,003
21	1,245	DD	1,246	4	0,003
22	1,198	DD	1,195	2	0,001
23	1,176	DD	1,1787	4	0,002
24	1,1595	DD	1,1614	3	0,0016
25	1,1245	DD	1,1271	4	0,0026
26	1,1175	DD	1,1201	4	0,0026

A S T M 6 - G256

Cinabrio

TABLA LII

Muestra: ES1

Línea n°	Diagrama obtenido		Interpretación: Diagrama ASTM					
	dA	I/I ₀	dA	I/I ₀	Δd	dA	I/I ₀	Δd
1	3,67	DD						
2	3,34	FF	3,359	100	0,019	3,38	100	0,04
3	3,13	M	3,165	35	0,035			
4	2,885	MD				2,92	35	0,035
5	2,83	F	2,863	95	0,033			
6	2,36	DD	2,375	25				
7	2,052	M	2,074	25	0,022	2,06	55	0,008
8	2,017	D	2,026	12	0,009			
9	1,967	M	1,980	35	0,013			
10	1,753	M	1,765	20	0,012	1,764	45	0,011
11	1,728	M	1,735	25	0,007			
12	1,675	M	1,679	25	0,003	1,68	10	0,004
13	1,56	DD	1,562	8	0,002			
14	1,46	D				1,46	8	0,00
15	1,43	DD	1,433	8	0,003			
16	1,34	MD	1,344	12	0,004			
17	1,30	MD	1,305	10	0,005	1,30	10	0,00

ASTM 6-0256

Cinabrio

ASTM 6-0261

Metacinabrio

T A B L A L I I I

Muestra: ES2

Línea n°	Diagrama obtenido		Interpretación: Diagrama ASTM					
	dA	I/I ₀	dA	I/I ₀	Δd	dA	I/I ₀	Δd
1	3,31	FF	3,359	100	0,049	3,38	100	0,07
2	3,12	D	3,165	35	0,045			
3	2,89	D				2,92	35	0,03
4	2,34	F	2,863	95	0,043			
5	2,34	DD	2,375	25	0,035			
6	2,05	M	2,074	25	0,024	2,06	55	0,01
7	2,02	DD	2,026	12	0,006			
8	1,97	D	1,980	35	0,01			
9	1,757	M	1,765	20	0,008	1,764	45	0,007
10	1,726	D	1,73	25	0,004			
11	1,67	D	1,67	25	0,00	1,68	10	0,01
12	1,458	DDO				1,46	8	0,002
13	1,42	DD	1,433	8	0,013			
14	1,34	D	1,344	12	0,004	1,34	10	0,00
15	1,25	D	1,258	7	0,008			
16	1,19	D	1,197	2	0,007	1,19	10	0,00
17	1,12	D	1,1201	4	0,001	1,12	8	0,00
18	1,10	DDO	1,1047	5	0,0047			

A S T M 6 - 0256

Cinabrio

A S T M 6 - 0261

Metacinabrio

TABLA LIV

Muestra: ES 3

Línea n°	Diagrama obtenido		Interpretación: Diagrama ASTM		
	dA	I/I ₀	dA	I/I ₀	Δd
1	3,31	FF	3,359	100	0,049
2	3,12	M	3,165	35	0,045
3	2,82	FF	2,863	95	0,043
4	2,35	D	2,375	10	0,025
5	2,06	M	2,074	25	0,014
6	2,015	D	2,026	12	0,011
7	1,96	M	1,980	35	0,02
8	1,75	M	1,765	20	0,015
9	1,72	M	1,735	25	0,015
10	1,666	M	1,679	25	0,011
11	1,57	DD	1,583-1,562	5-6	0,0025
12	1,42	DD	1,43	8	0,013
13	1,336	D	1,344	12	0,006
14	1,30	D	1,305	10	0,005
15	1,269	D	1,258	7	-0,011
16	1,25	DD	1,248	4	-0,002
17	1,19	DDD	1,1975	2	0,0075
18	1,17	DDD	1,1767	4	0,0067
19	1,17	DDD	1,1614	3	-0,0014
20	1,12	DDD	1,1201	4	0,001
21	1,10	DDD	1,1047	5	0,0047

TABLA LV

Muestra: ES4

Línea n°	Diagrama dA	Diagrama obtenido I/I ₀	Interpretación: Diagrama ASTM			Diagrama ASTM		
			dA	I/I ₀	Δd	dA	I/I ₀	Δd
1	3.653	DD	3.59	6	-0.062			
2	3.336	FF	3.359	100	0.023	3.38	100	0.044
3	3.134	M	3.165	35	0.031			
4	2.88	DD				2.926	35	0.046
5	2.82	FF	2.863	95				
6	2.35	DD	2.375	10	0.025			
7	2.05	F	2.074	25	0.024	2.068	55	0.018
8	2.01	DD	2.026	12	0.016			
9	1.968	M	1.980	35	0.012			
10	1.758	M	1.765	20	0.007	1.7644	45	0.006
11	1.724	D	1.735	25	0.011			
12	1.671	D	1.679	25	0.008	1.689	10	0.018
13	1.582	DD	1.583	5	0.001			
14	1.553	DD	1.562	6	0.003			
15	1.45	DD	1.453	8	0.003	1.4627	8	0.0127
16	1.424	DD	1.401	2	-0.023			
17	1.338	D	1.344	12	0.006	1.3424	10	0.0044
18	1.30	D	1.305	10	0.005			
19	1.25	DD	1.258	7	0.008			
20	1.191	DD	1.197	2	0.006	1.1945	10	0.0035

ASTM 6 - 0256

Cinabrio

ASTM 6 - 0261

Metacinabrio

TABLA LVI

Muestra: ES 4

Línea n°	Diagrama	obtenido	Interpretación: Diagrama ASTM		
	dA	I/I ₀	dA	I/I ₀	Δd
1	3,60	DDD	3,59	6	-0,01
2	3,324	FF	3,359	100	0,045
3	3,10	D	3,165	30	0,065
4	2,83	FF	2,863	95	0,033
5	2,32	DD	2,375	10	0,055
6	2,05	D	2,074	25	0,024
7	1,95	D	1,960	35	0,03
8	1,74	D	1,765	20	0,025
9	1,72	D	1,735	25	0,015
10	1,66	D	1,679	25	0,019
11	1,56	DDD	1,562	6	0,002
12	1,41	DD	1,401	2	-0,009
13	1,334	D	1,344	12	0,01
14	1,29	D	1,305	10	0,015
15	1,249	DD	1,258	8	0,009

ASTM 6 -0256

Cinabrio

T A B L A LVII

Muestra: ES6

Línea n°	Diagrama dA	obtenido I/I ₀	Interpretación: Diagrama dA	I/I ₀	ASTM Ad
1	3,50	DDD	3,59	6	0,01
2	3,329	FF	3,359	100	0,03
3	3,111	H	3,165	30	0,054
4	2,894	EE	2,863	95	0,059
5	2,341	DD	2,375	10	0,034
6	2,05	H	2,074	25	0,024
7	2,001	DD	2,026	12	0,025
8	1,956	H	1,980	35	0,024
9	1,74	H	1,765	20	0,025
10	1,71	H	1,735	25	0,025
11	1,65	H	1,679	25	0,029
12	1,56	DD	1,583	6	0,023
13	1,54	DD	1,564	6	0,022
14	1,41	D	1,433	8	0,023
15	1,38	DDD	1,401	2	0,021
16	1,34	DDD	1,358	6	0,018
17	1,33	D	1,344	12	0,014
18	1,29	D	1,305	10	0,015
19	1,24	DD	1,258	8	0,018
20	1,17	DD	1,178	4	0,008
21	1,15	DDDD	1,1614	4	0,0114

A S T M 6 - 0250

Cinabrio

T A B L A LVIII

Muestra: ES7

Línea n°	Diagrama dA	obtenido I/I ₀	Interpretación: Diagrama ASTM		
			dA	I/I ₀	Δd
1	3,31	FF	3,359	100	0,049
2	3,13	M	3,165	30	0,035
3	2,83	Ff	2,863	95	0,033
4	2,34	DD	2,375	10	0,035
5	2,05	M	2,074	25	0,024
6	2,019	DD	2,026	12	0,010
7	1,97	M	1,980	35	0,010
8	1,75	M	1,765	20	0,015
9	1,72	M	1,735	25	0,015
10	1,075	M	1,679	25	0,004
11	1,58	DD	1,586	6	0,006
12	1,53	DD	1,562	6	0,032
13	1,425	DD	1,433	8	0,008
14	1,34	DD	1,358	6	0,018
15	1,33	D	1,344	12	0,014
16	1,30	D	1,305	10	0,005
17	1,25	DD	1,258	8	0,008

A S T M 6 - 0256
Cinabrio

T A B L A LIX

Muestra: ES8

Línea	Diagrama	obtenido	Interpretación: Diagrama ASTM		
n°	dA	I/I ₀	dA	I/I ₀	Δd
1	3,19	F	3,359	100	0,04
2	3,146	D	3,165	30	0,019
3	2,824	E	2,863	95	0,039
4	2,347	DD	2,375	10	0,028
5	2,052	D	2,074	25	0,022
6	2,013	DD	2,026	12	0,013
7	1,965	D	1,980	35	0,015
8	1,753	D	1,765	20	0,012
9	1,72	D	1,735	25	0,015
10	1,67	D	1,679	25	0,009
11	1,42	DDD	1,433	8	0,012
12	1,336	DD	1,344	12	0,008

A S T M 6 - 0256
Cinabrio

T A B L A LX

Muestra: ES15

Línea	Diagrama	obtenido	Interpretación: Diagrama ASTM		
n°	dA	I/I ₀	dA	I/I ₀	Δd
1	3,69	DDD	3,59	6	-0,1
2	3,33	FF	3,359	100	0,029
3	3,139	M	3,165	30	0,026
4	2,842	FE	2,863	95	0,021
5	2,369	DD	2,375	10	0,006
6	2,072	M	2,074	25	0,002
7	2,02	DD	2,026	12	0,006
8	1,97	M	1,980	35	0,01
9	1,76	M	1,765	20	0,005
10	1,72	D	1,735	25	0,015
11	1,67	D	1,679	25	0,009
12	1,578	DDD	1,583	6	0,075
13	1,564	DDU	1,562	6	0,002
14	1,43	DD	1,433	8	0,003
15	1,34	D	1,344	12	0,004
16	1,25	DD	1,258	8	0,008

A S T M 6 - 0256
Cinabrio

TABLA LXI

Muestra: ES16

Línea n°	Diagrama		Interpretación: Diagrama ASTM		
	dA	obtenido I/I ₀	dA	I/I ₀	Δd
1	3,68	UUU	3,59	6	-0,09
2	3,31	FF	3,359	100	0,049
3	3,12	M	3,165	30	0,045
4	2,833	EE	2,863	95	0,03
5	2,36	UU	2,375	10	0,015
6	2,062	M	2,074	25	0,012
7	2,018	DD	2,026	12	0,008
8	1,966	M	1,980	35	0,014
9	1,758	M	1,765	20	0,007
10	1,735	M	1,735	25	0,015
11	1,67	M	1,679	25	0,009
12	1,57	DDU	1,583	6	0,013
13	1,556	DDD	1,562	6	0,006
14	1,429	D	1,433	8	0,004
15	1,35	DDU	1,358	6	0,008
16	1,339	D	1,344	12	0,005
17	1,301	D	1,305	10	0,004
18	1,25	DD	1,258	8	0,008

ASTM 6 - 0256

Cinabrio

T A B L A LXII

Muestra: ES17

Línea n°	Diagrama dA	obtenido I/I _o	Interpretación: Diagrama ASTM		
			dA	I/I _o	Δd
1	3,63	DDD	3,59	6	-0,04
2	3,336	FF	3,359	100	0,023
3	3,140	H	3,165	30	0,025
4	2,842	EE	2,863	95	0,021
5	2,359	D	2,375	10	0,016
6	2,060	H	2,074	25	0,014
7	2,021	D	2,026	12	0,005
8	1,966	H	1,960	35	0,014
9	1,759	H	1,765	20	0,006
10	1,719	H	1,735	25	0,016
11	1,670	H	1,679	25	0,009
12	1,578	DDD	1,583	6	0,005
13	1,54	DDD	1,562	6	0,022
14	1,42	D	1,433	8	0,013
15	1,340	D	1,344	12	0,004
16	1,302	D	1,305	10	0,002
17	1,25	D	1,258	8	0,008
18	1,176	DDDD	1,178	4	0,002
19	1,158	DDDD	1,1614	4	0,0034

A S T M 6 - 0256

Cinabrio

TABLA LXIII

Muestra: ES19

Línea n°	Diagrama dA	obtenido I/I ₀	Interpretación: Diagrama ASTM		
			dA	I/I ₀	Δd
1	3,32	FF	3,590	100	0,039
2	3,132	M	3,165	30	0,033
3	2,835	FF	2,863	95	0,028
4	2,357	D	2,375	10	0,018
5	2,062	M	2,074	25	0,012
6	2,016	D	2,026	12	0,01
7	1,973	M	1,980	35	0,007
8	1,754	M	1,765	20	0,011
9	1,726	M	1,735	25	0,009
10	1,669	M	1,679	25	0,01
11	1,576	DD	1,583	6	0,007
12	1,554	DD	1,562	6	0,008
13	1,425	D	1,433	8	0,008
14	1,338	D	1,344	12	0,005
15	1,302	D	1,305	10	0,002
16	1,266	DD	1,269	4	0,003
17	1,254	DD	1,258	8	0,004

ASTM 6 - 0256

Cinabrio

T A B L A LXIV

Muestra: ES20

Línea n°	Diagrama dA	obtenido I/I _o	Interpretación: Diagrama ASTM		
			dA	I/I _o	Δd
1	3,694	DD	3,59	6	-0,104
2	3,326	FF	3,359	100	0,033
3	3,126	M	3,165	30	0,039
4	2,835	FF	2,863	95	0,028
5	2,360	D	2,375	10	0,015
6	2,053	M	2,074	25	0,021
7	2,010	D	2,026	12	0,016
8	1,964	M	1,980	35	0,016
9	1,754	M	1,764	20	0,01
10	1,721	M	1,735	25	0,009
11	1,668	M	1,679	25	0,011
12	1,576	DD	1,583	6	0,007
13	1,557	DD	1,562	6	0,005
14	1,425	D	1,433	8	0,008
15	1,337	D	1,344	12	0,007
16	1,300	D	1,305	10	0,005
17	1,250	DD	1,258	8	0,005

A S T M 6 - 0256

Cinabrio

T A B L A LXV

Muestra: ES21

Línea n°	Diagrama dA	obtenido I/I ₀	Interpretación: Diagrama ASTM		
			dA	I/I ₀	Δd
1	3,282	F	3,359	100	0,077
2	3,103	M	3,165	30	0,062
3	2,799	F	2,863	95	0,064
4	2,334	D	2,375	10	0,041
5	2,047	M	2,074	25	0,027
6	2,006	D	2,026	12	0,02
7	1,953	M	1,980	35	0,027
8	1,749	M	1,765	20	0,016
9	1,718	M	1,735	25	0,017
10	1,664	M	1,679	25	0,015
11	1,568	DD	1,583	6	0,015
12	1,5488	DD	1,562	6	0,0132
13	1,441	D	1,433	8	-0,008
14	1,33	D	1,344	12	0,014
15	1,298	D	1,305	10	0,007
16	1,252	DD	1,258	8	0,006

A S T M 0 - 0256

Cinabrio

TABLA LXVI

Muestra: ES22

Línea n ^o	Diagrama dA	obtenido I/I _o	Interpretación: Diagrama ASTM		
			dA	I/I _o	Δd
1	3,698	DDD	3,59	6	-0,108
2	3,30	FF	3,359	100	0,059
3	3,135	M	3,165	30	0,03
4	2,833	FF	2,863	95	0,03
5	2,357	D	2,375	10	0,018
6	2,058	M	2,074	25	0,016
7	2,010	D	2,026	12	0,016
8	1,965	M	1,980	35	0,015
9	1,755	M	1,765	20	0,01
10	1,724	M	1,735	25	0,011
11	1,672	M	1,679	25	0,007
12	1,577	DD	1,583	6	0,006
13	1,553	DD	1,562	6	0,009
14	1,426	D	1,433	8	0,009
15	1,394	DD	1,358	6	-0,036
16	1,337	D	1,344	12	0,007
17	1,301	D	1,305	10	0,004
18	1,25	DD	1,258	8	0,008

ASTM 6 - 0256

Cinabrio

T A B L A LXVII

Muestra: ES23

Línea n°	Diagrama obtenido		Interpretación: Diagrama ASTM					
	dA	I/I ₀	dA	I/I ₀	Δd	dA	I/I ₀	Δd
1	3.32	FF	3.359	100	0.039	3.38	100	0.06
2	3.13	M	3.165	35	0.035			
3	2.90	D				2.92	35	0.02
4	2.83	FF	2.863	95	0.033			
5	2.365	DD	2.375	10	0.01			
6	2.05	M	2.074	25	0.024	2.068	55	0.018
7	2.011	DD	2.026	12	0.015			
8	1.97	M	1.980	35	0.01			
9	1.72	M	1.735	25	0.015			
10	1.675	M	1.679	25	0.004			
11	1.575	DDD	1.583	6	0.008			
12	1.56	DDD	1.562	6	0.002			
13	1.452	DDD	1.433	8	-0.019			
14	1.336	D	1.344	12	0.008			
15	1.30	D	1.305	10	0.005			
16	1.25	DDD	1.258	3	0.008			
17	1.19	DDD				1.19	10	0.00
18	1.17	DDD	1.17	4	0.00			

A S T M 6 - 0256

Cinabrio

A S T M 6 - 0 261

Metacinabrio

T A B L A LXVIII

Muestra: ES24

Línea n°	Diagrama dA	Obtenido I/I ₀	Interpretación: Diagrama ASTM		
			dA	I/I ₀	Δd
1	3,667	DDD	3,59	6	-0,077
2	3,32	FF	3,359	100	0,032
3	3,13	M	3,165	35	0,035
4	2,828	FF	2,863	95	0,035
5	2,305	DD	2,375	10	0,01
6	2,068	M	2,074	25	0,006
7	2,016	DD	2,026	12	0,01
8	1,966	M	1,980	35	0,014
9	1,756	M	1,765	20	0,009
10	1,725	M	1,735	25	0,01
11	1,675	M	1,679	25	0,004
12	1,576	DDD	1,583	6	0,007
13	1,559	DDD	1,562	6	0,003
14	1,428	DD	1,433	8	0,005
15	1,398	DDDD	1,401	2	0,003
16	1,355	DDD	1,358	6	0,003
17	1,340	DD	1,344	12	0,004
18	1,301	DD	1,305	10	0,004
19	1,253	DDD	1,258	8	0,005
20	1,195	DDDD	1,197	2	0,002
21	1,173	DDDD	1,1784	4	0,0054

A S T M 6 - 0256

Cinabrio

T A B L A LXIX

Muestra: ES25

Línea n°	Diagrama dA	obtenido I/I ₀	Interpretación: Diagrama ASTM		
			dA	I/I ₀	Δd
1	3,624	DDD	3,59	6	-0,034
2	3,306	FF	3,359	100	0,053
3	3,124	M	3,165	30	0,041
4	2,814	FF	2,863	95	0,049
5	2,357	DD	2,375	10	0,018
6	2,048	M	2,074	25	0,02
7	2,007	DD	2,026	12	0,019
8	1,957	M	1,980	35	0,023
9	1,747	M	1,765	20	0,018
10	1,718	M	1,735	25	0,017
11	1,661	M	1,679	25	0,018
12	1,566	DDD	1,583	6	0,017
13	1,549	DD	1,562	6	0,013
14	1,419	DD	1,433	8	0,014
15	1,333	DD	1,344	12	0,011
16	1,296	DD	1,305	10	0,009
17	1,249	DD	1,258	8	0,009
18	1,184	DDD	1,186	4	0,004
19	1,117	DDD	1,127	4	0,01
20	1,098	DDD	1,1047	6	0,0067

A S T M 6 - 0256

Cinabrio

T A B L A LXX

Muestra: ES27

Línea n°	Diagrama dA	obtenido I/I ₀	Interpretación: Diagrama ASTM		
			dA	I/I ₀	Δd
1	3,31	FF	3,359	100	0,049
2	3,13	M	3,165	30	0,035
3	2,819	FF	2,863	95	0,044
4	2,346	D	2,375	10	0,029
5	2,059	M	2,074	25	0,015
6	2,011	D	2,026	12	0,015
7	1,965	M	1,980	35	0,015
8	1,755	M	1,765	20	0,01
9	1,718	M	1,735	25	0,017
10	1,699	M	1,679	25	0,01
11	1,568	DD	1,583	6	0,015
12	1,550	DD	1,562	6	0,012
13	1,426	DD	1,433	8	0,01
14	1,351	DD	1,358	6	0,007
15	1,338	D	1,344	12	0,006
16	1,30	D	1,305	10	0,005
17	1,25	DD	1,258	8	0,008

A S T M 6 - 0256

Cinabrio

T A B L A LXXI

Muestra: ES28

Línea n°	Diagrama dA	obtenido I/I ₀	Interpretación: Diagrama ASTM		
			dA	I/I ₀	Δd
1	3,30	FF	3,359	100	0,059
2	3,12	M	3,165	30	0,045
3	2,837	EE	2,863	95	0,026
4	2,3402	DD	2,375	10	0,0148
5	2,0535	M	2,074	25	0,0205
6	2,0243	D	2,026	12	0,0117
7	1,9665	M	1,980	35	0,014
8	1,7556	M	1,765	20	0,0094
9	1,729	M	1,735	25	0,006
10	1,669	M	1,679	25	0,01
11	1,573	DDD	1,583	6	0,01
12	1,533	DDD	1,562	6	0,009
13	1,426	DD	1,433	8	0,007
14	1,338	D	1,244	12	0,006
15	1,3011	D	1,305	10	0,0039
16	1,258	DD	1,258	8	0,00

A S T M 6 - 0256

Cinabrio

T A B L A LXXII

Muestra: ES30

Línea n°	Diagrama dA	obtenido I/I ₀	Interpretación: Diagrama ASTM		
			dA	I/I ₀	Δd
1	3,23	FF	3,359	100	0,129
2	3,128	M	3,165	30	0,037
3	2,828	FF	2,863	95	0,035
4	2,367	DD	2,375	10	0,008
5	2,059	M	2,074	25	0,015
6	2,017	DD	2,026	12	0,029
7	1,965	M	1,980	35	0,015
8	1,755	M	1,765	20	0,01
9	1,727	M	1,735	25	0,008
10	1,666	M	1,679	25	0,013
11	1,572	DD	1,583	6	0,011
12	1,424	DD	1,433	8	0,009
13	1,341	D	1,344	12	0,003
14	1,299	D	1,305	10	0,006
15	1,254	DD	1,258	8	0,004

A S T M 6 - 0256

Cinabrio

T A B L A LXXIII

Muestra: ES31

Línea n°	Diagrama dA	obtenido I/I ₀	Interpretación: Diagrama ASTM		
			dA	I/I ₀	Δd
1	3,340	FF	3,359	100	0,019
2	3,176	D	3,165	30	-0,011
3	2,858	FF	2,863	95	0,005
4	2,070	DD	2,074	25	0,004
5	1,980	DD	1,980	25	0,00
6	1,765	DD	1,765	20	0,00
7	1,6822	DD	1,679	25	-0,0032
8	1,589	DD	1,583	6	-0,006
9	1,339	DD	1,344	12	-0,005
10	1,305	DD	1,305	10	0,00

A S T M 6 - 0256

Cinabrio

293

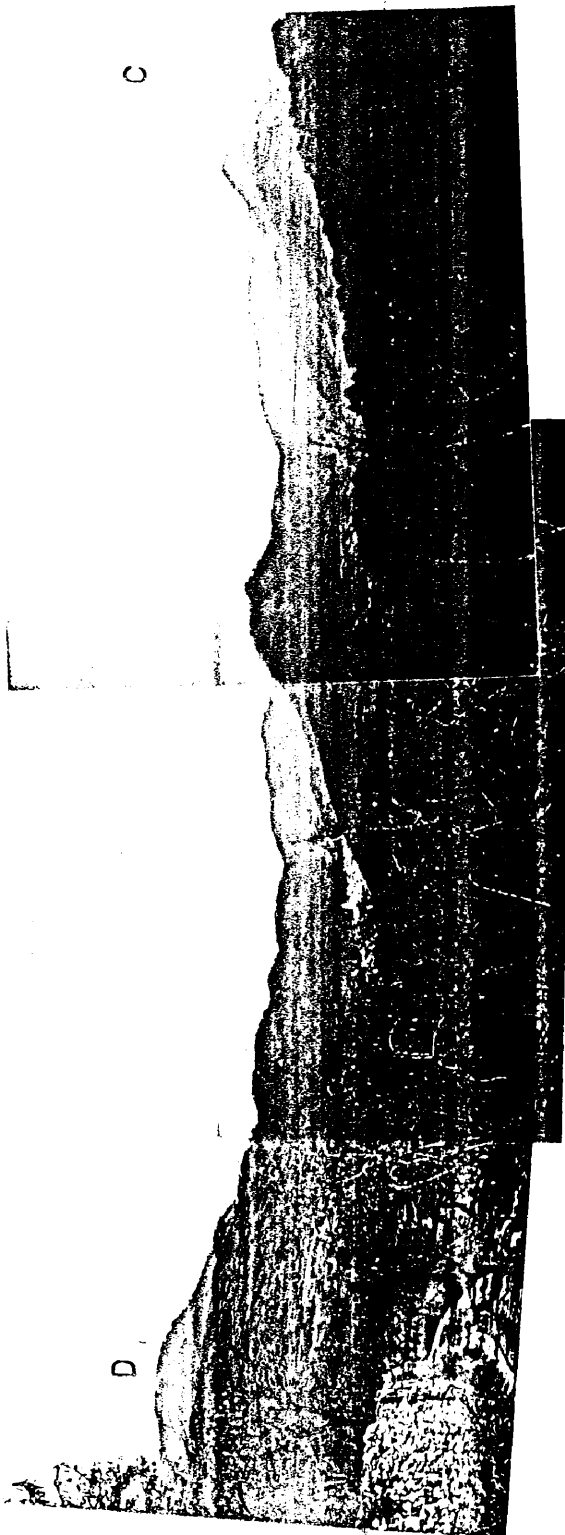
F I G U R A S

294

C

D

FIG.- 1



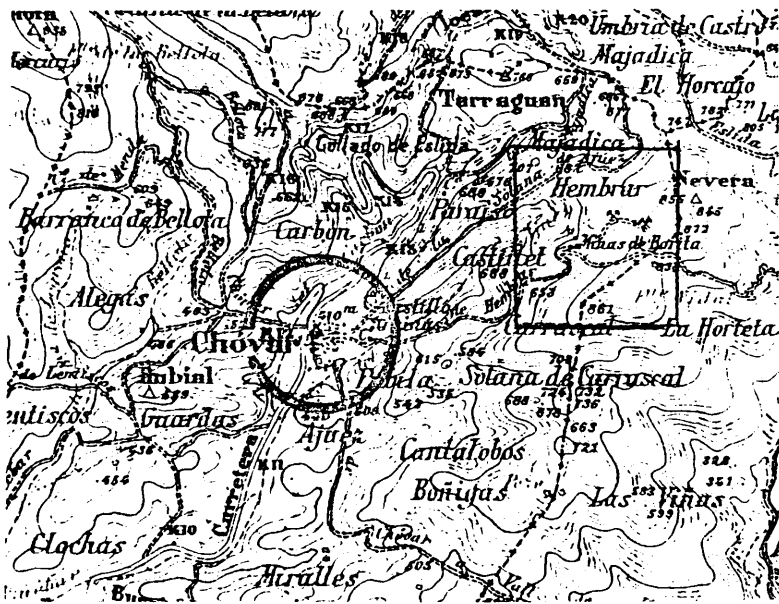


FIG. 2

Corte Sur - Norte a través de la Sierra de Espadán

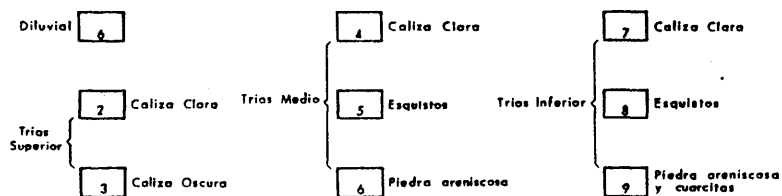
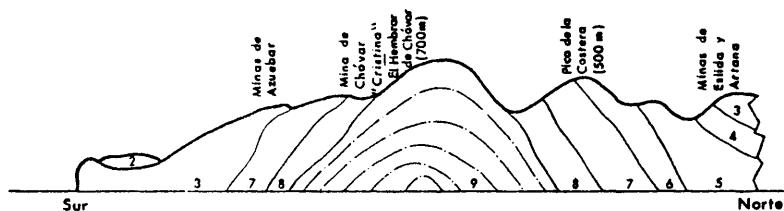
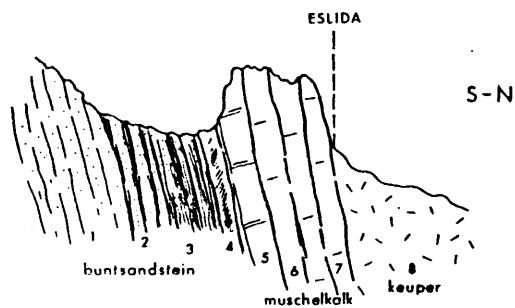


FIG. - 3



- 1 - cuarcitas del nivel de hornos viejos - 100 m.
- 2 - alternancia de cuarcitas y argilolitas rojas - 50 m.
- 3 - argilolitas rojas - 25 m.
- 4 - margas rojizas y amarillentas - 10 m.
- 5 - dolomías en bancos potentes - 15 m.
- 6 - calizas azuladas modulosas - 1 m.
- 7 - calizas dolomíticas - 20 m.
- 8 - esquistos.

FIG. - 4

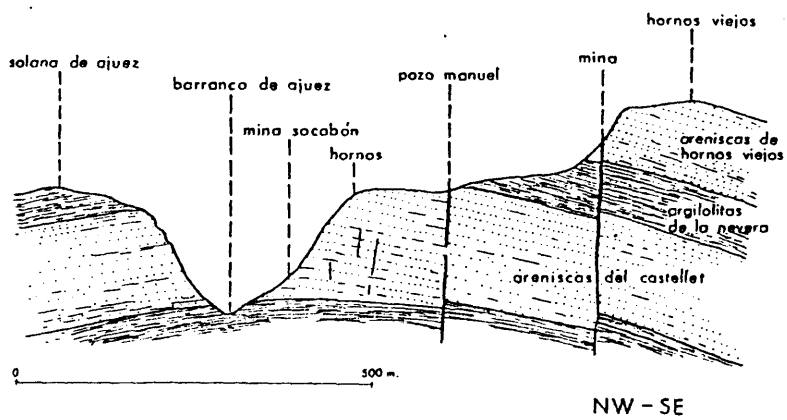
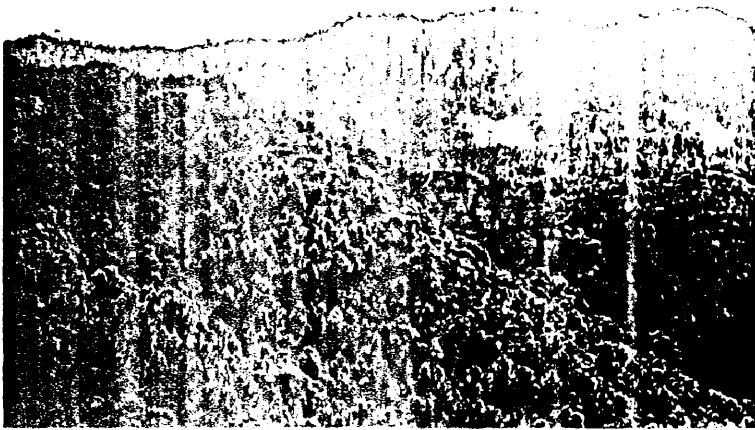


FIG. 5

298



F I G _ 6

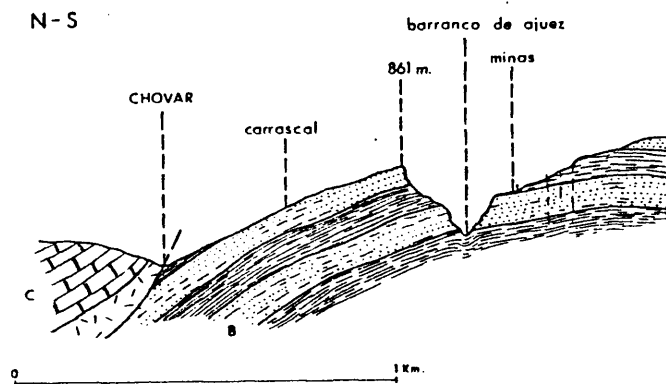


FIG. 7

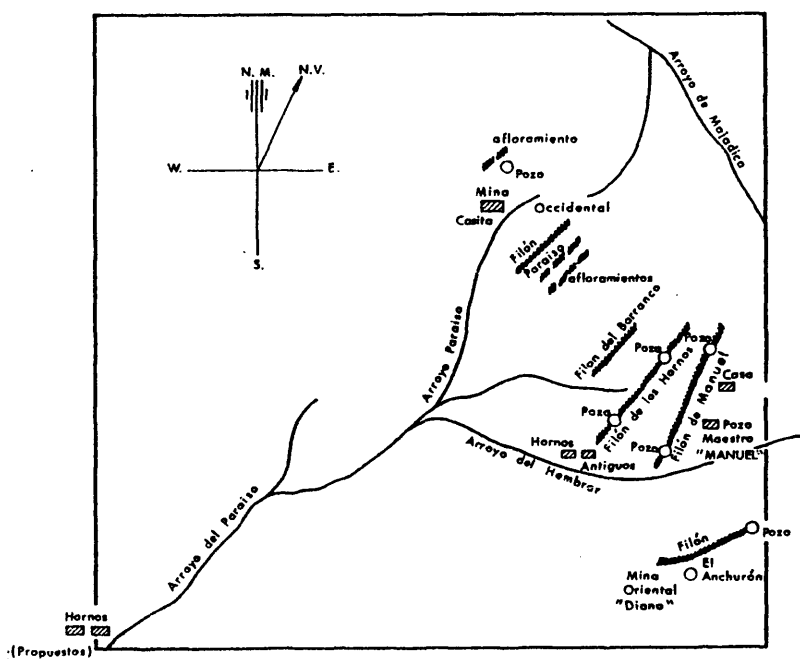


FIG. 8

· 300



FIG. 9



FIG. 10

301



FIG. 11



FIG. 12

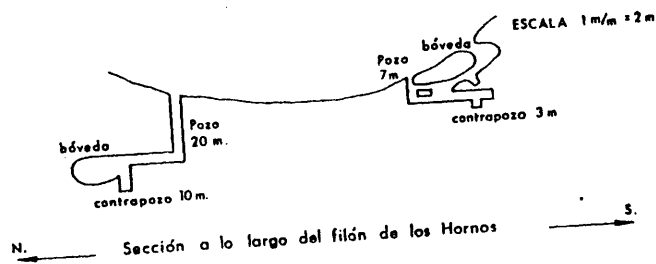
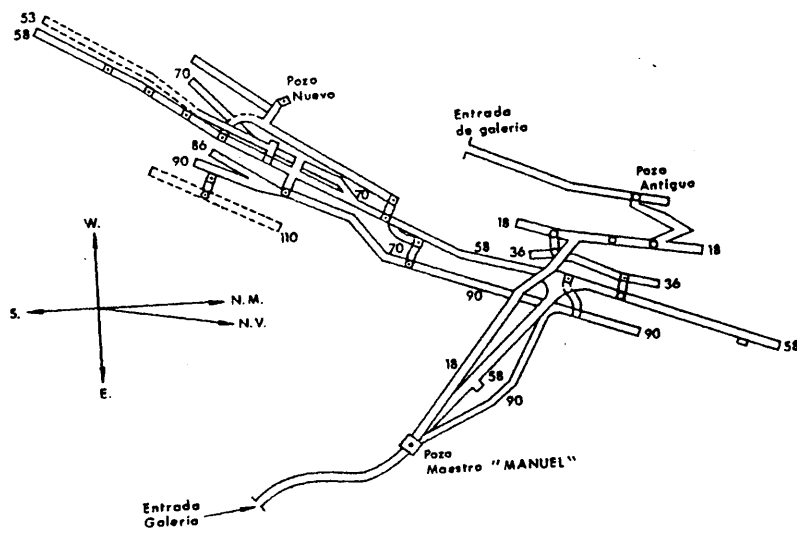


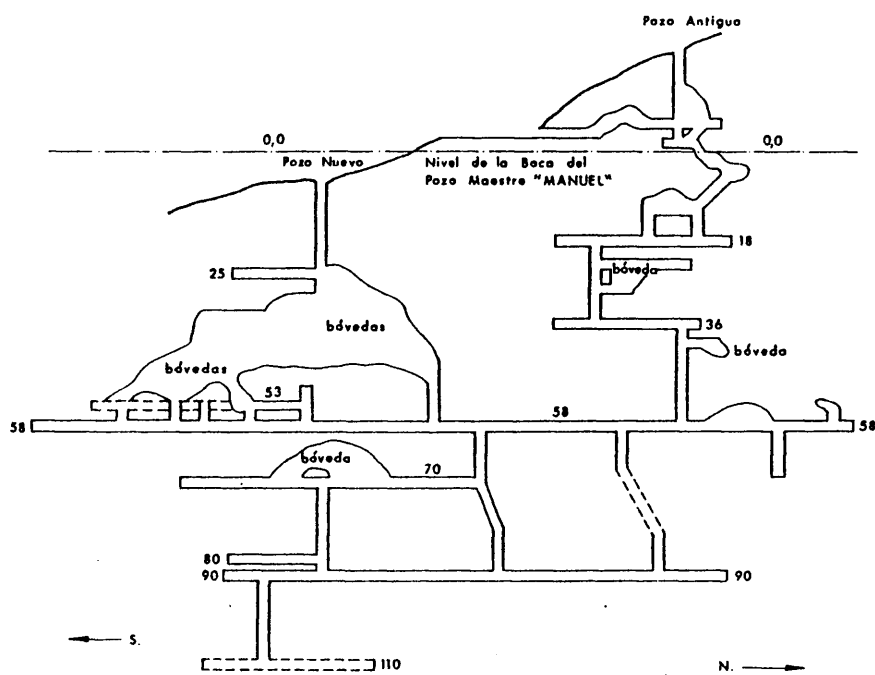
FIG. - 13



Diseño de pozos y galerías correspondientes al Filón Principal "MANUEL"

FIG. - 14

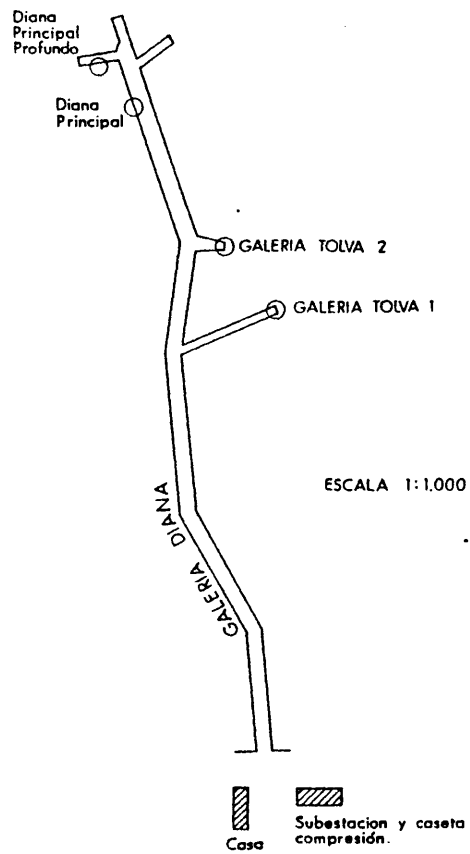
303



Sección sobre filón, escalas horizontal y vertical 1 m/m = 1 m

FIG. 15

304



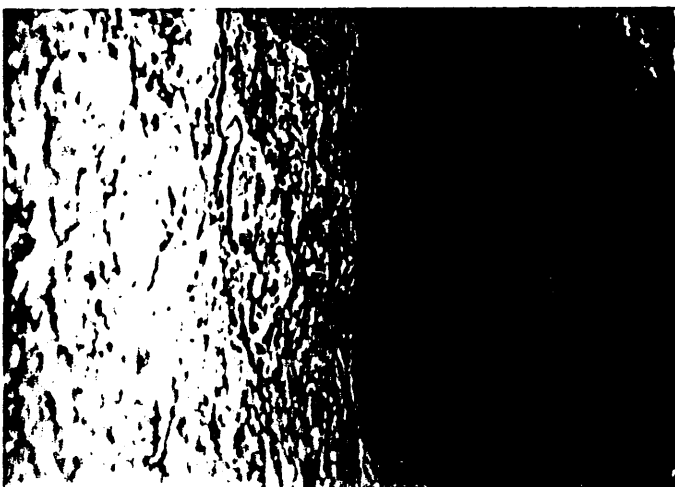
Sección sobre filón Galería Diana Dirección E.30 N.

FIG. 16

305



F I G . _ 17

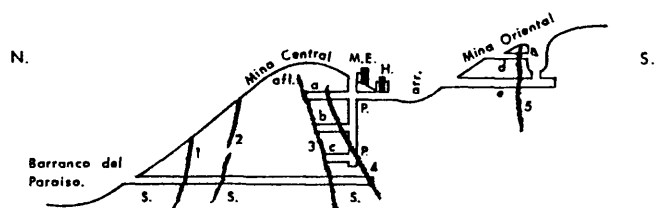


F I G . _ 18

306



FIG. - 19



- M.E.- Máquina elevadora
H.- Hornos
P.P.- Pozo Maestro
S.S.- Socavón
afl.- afloramiento
arr.- arroyo del Hembrar
a.- galería 18 m.
b.- " y travesía pozo MAESTRO 58 m.
c.- " " " " 90 m.
d.- galería Mina Oriental " DIANA "
e.- " " " " "
1.- Filón del BARRANCO
2.- " de los HORNOS
3.- " PRINCIPAL (o de MANUEL)
4.- " Vega (o del Pozo MAESTRO) " MANUEL"
5.- " de la Mina Oriental " DIANA "

FIG. - 20

308

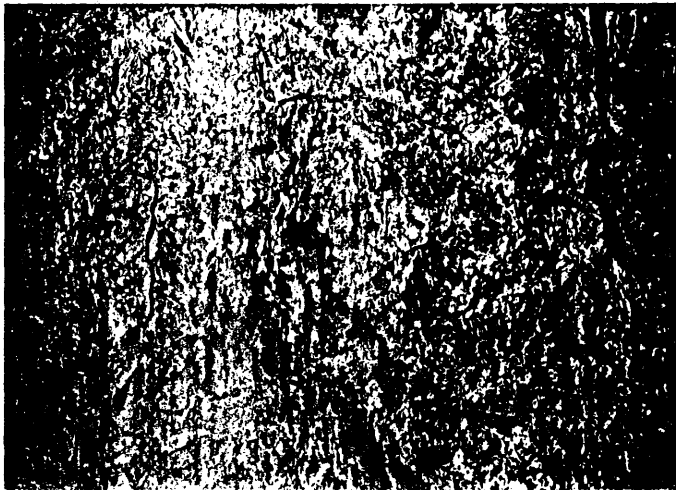


FIG. 21



FIG. 22

309



FIG. 23



FIG. 24

310



FIG. 25

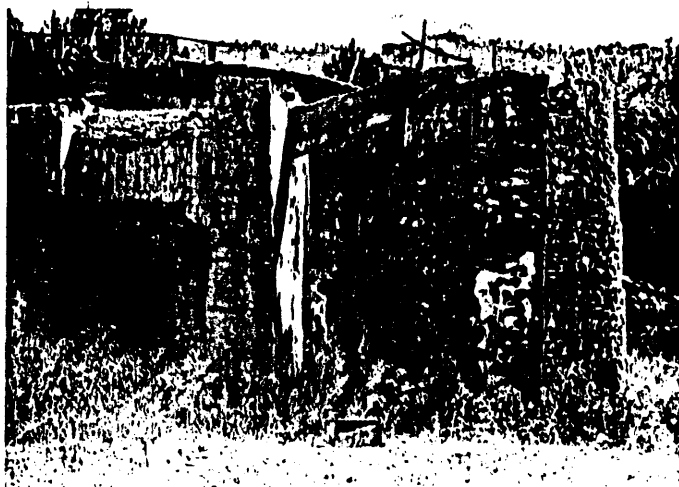


FIG. 26

311



FIG. 27

312

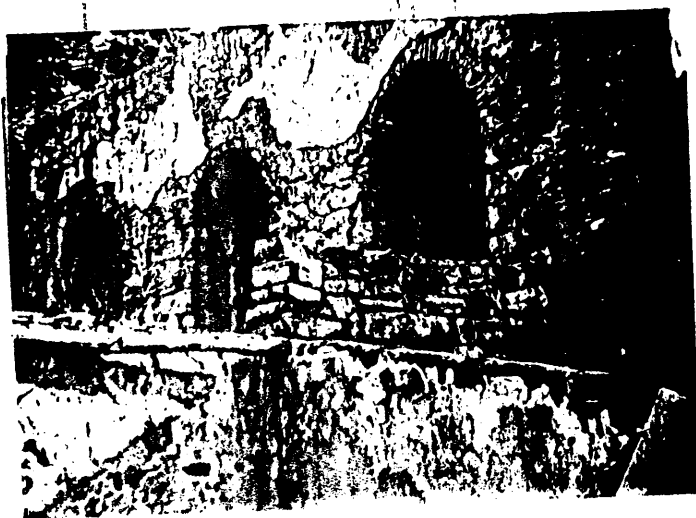


FIG. 28



FIG. 29

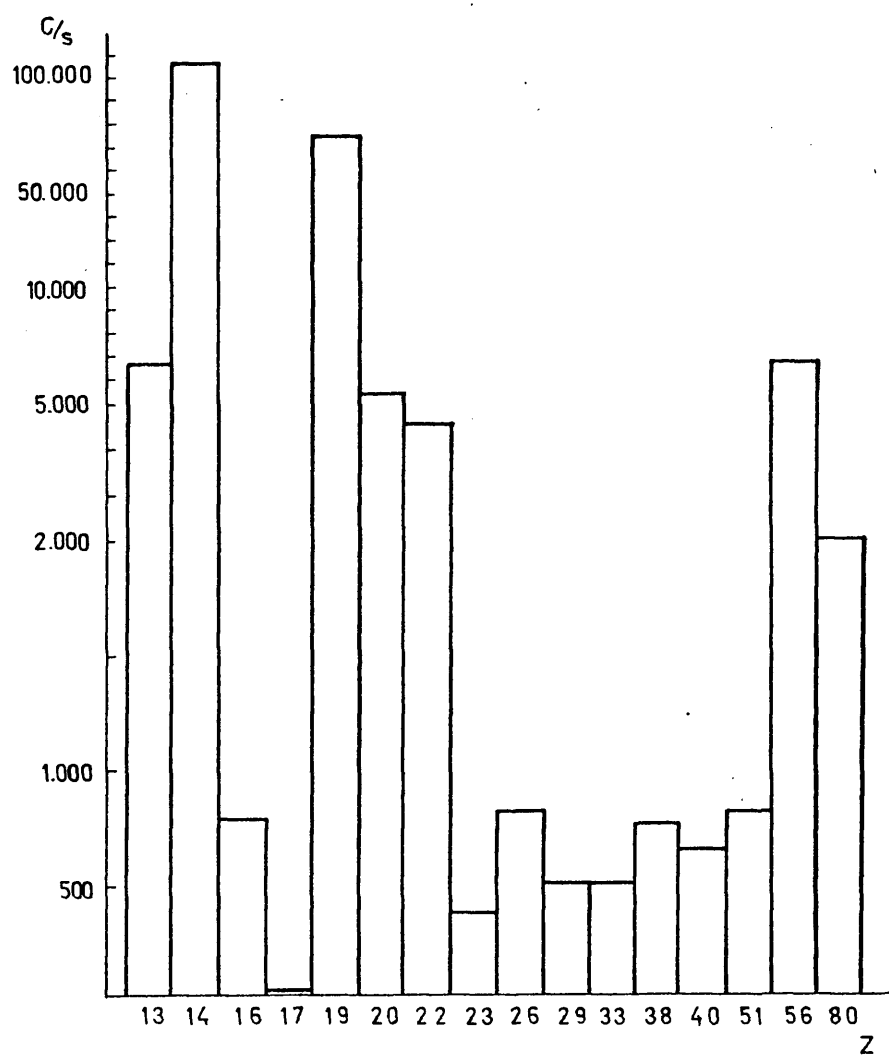


FIG. - 30

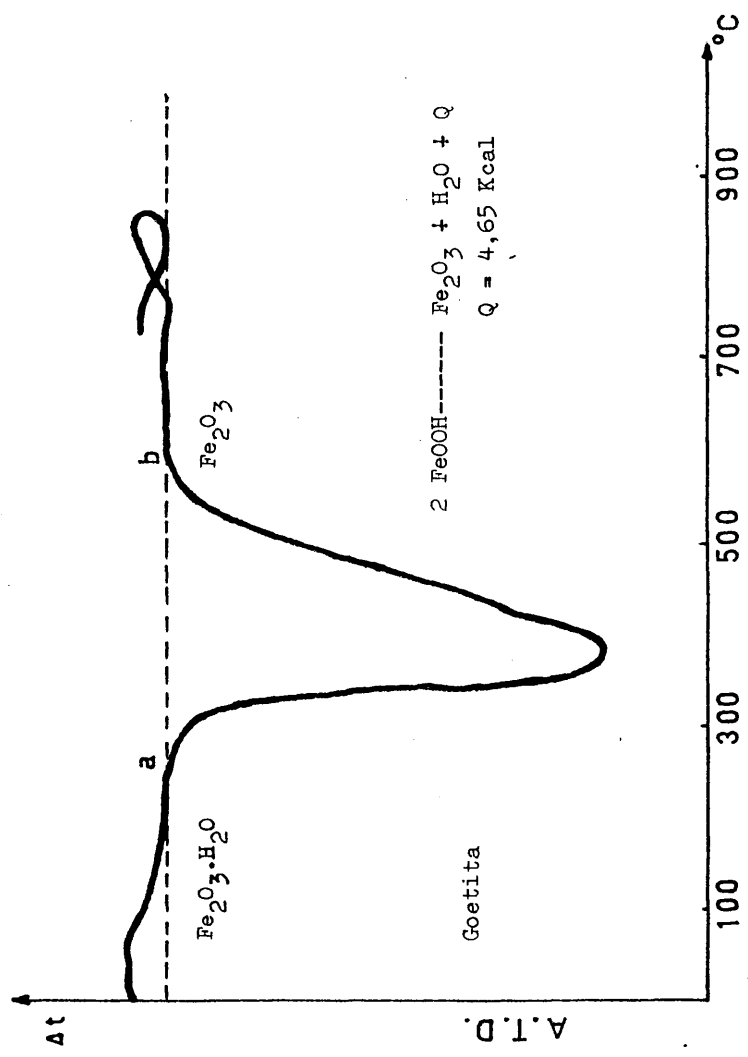


FIG. - 31

315

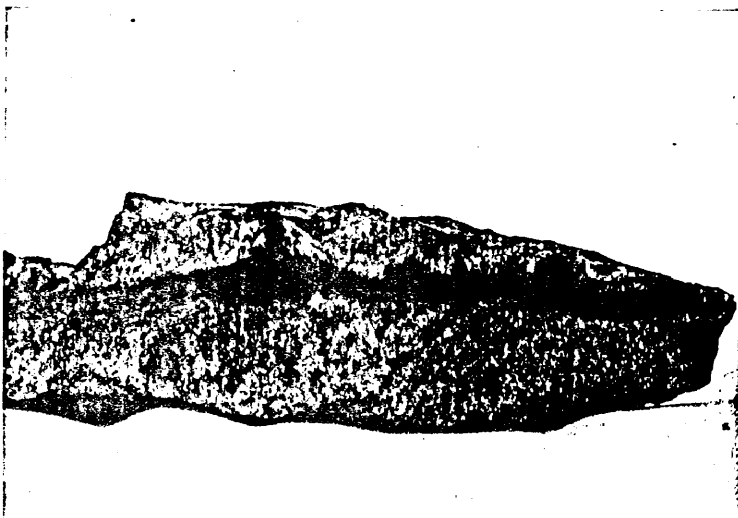


FIG. 32

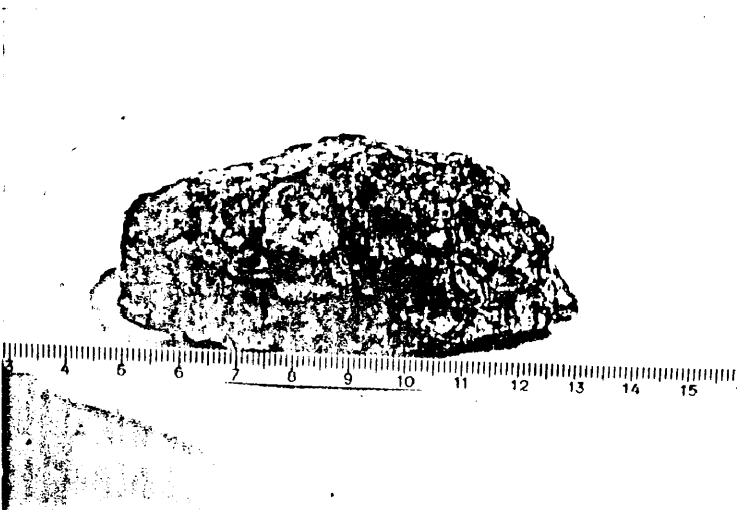


FIG. 33

316



FIG. 34

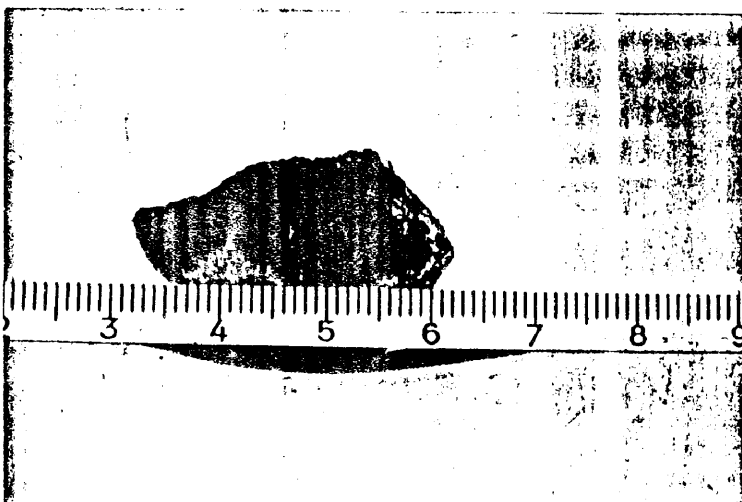


FIG. 35

317



FIG. 36

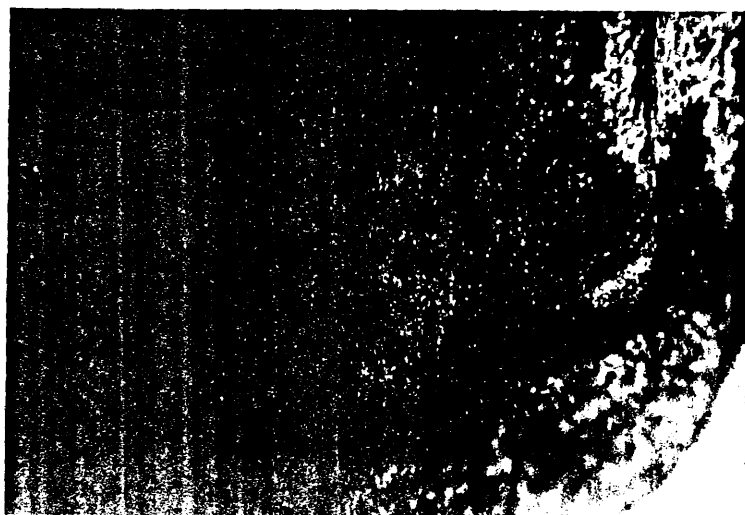


FIG. 37

318

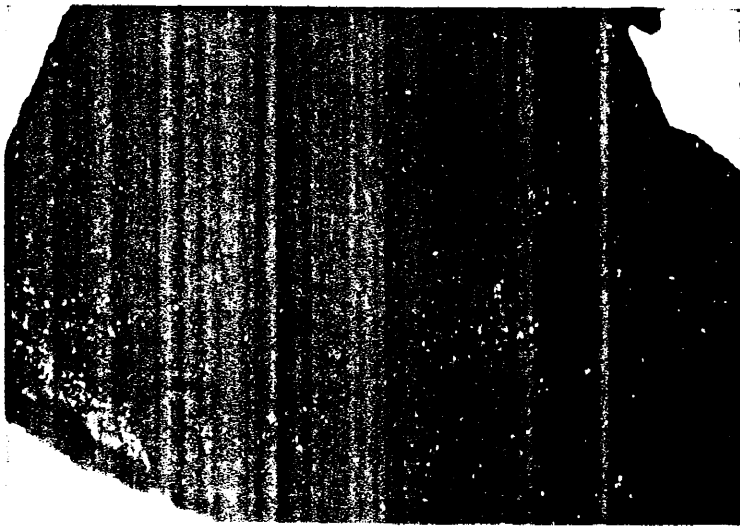


FIG. 38

319

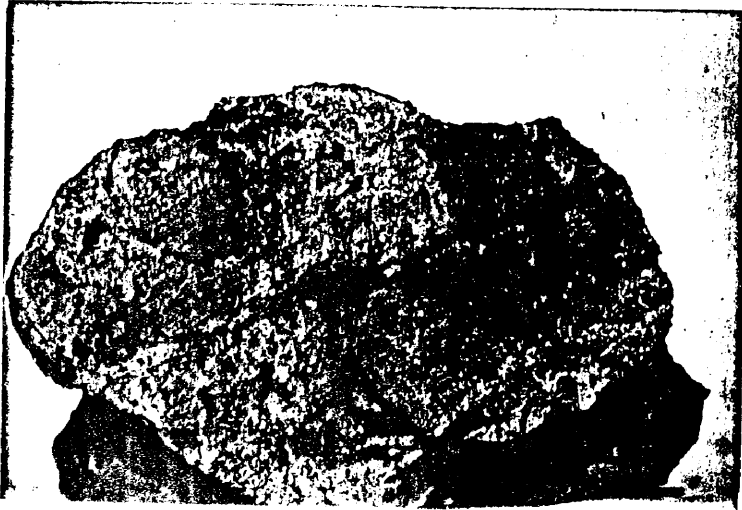


FIG. 39

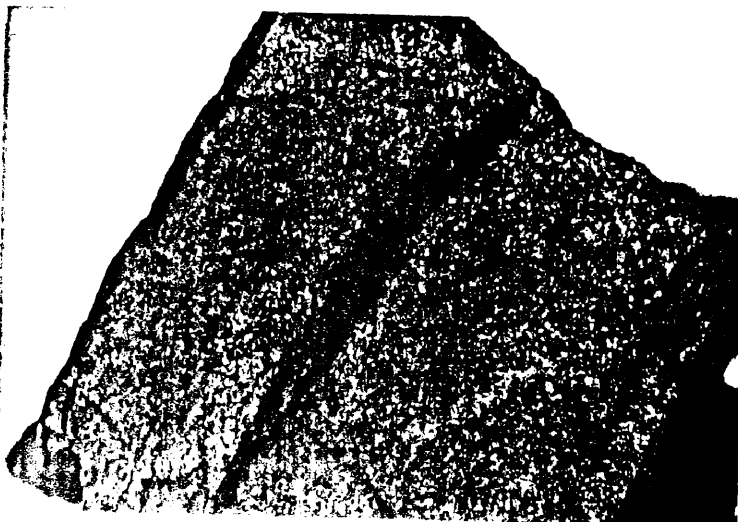


FIG. 40

320



F I G . 41



F I G . 42

321



FIG. 43

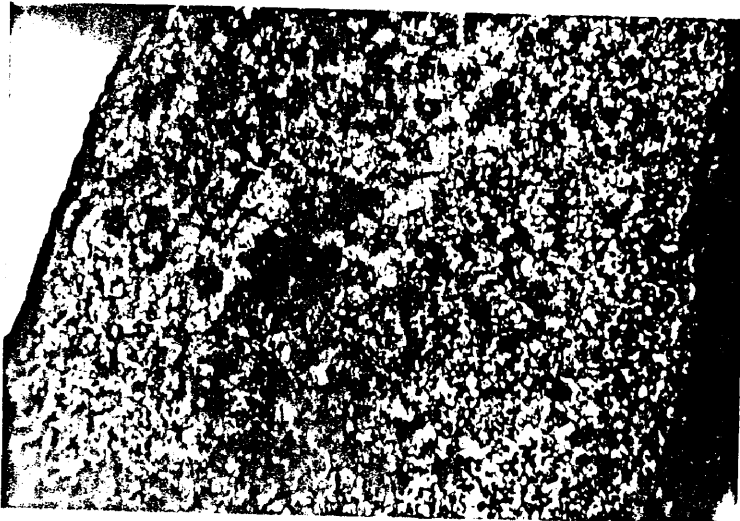


FIG. 44

322

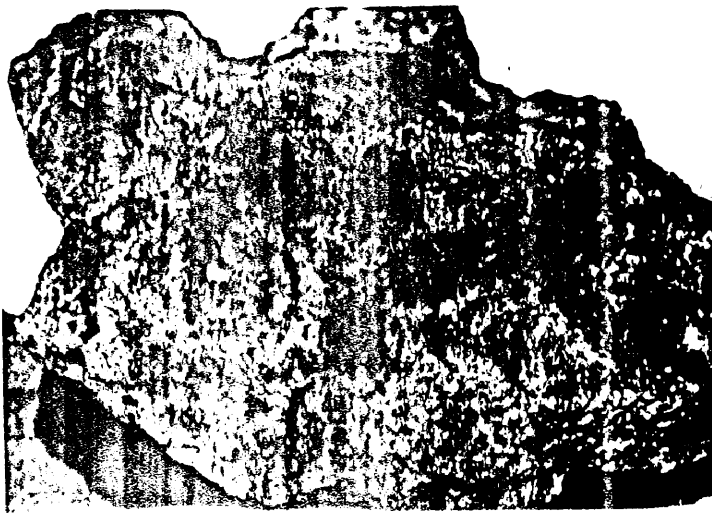


FIG. 45

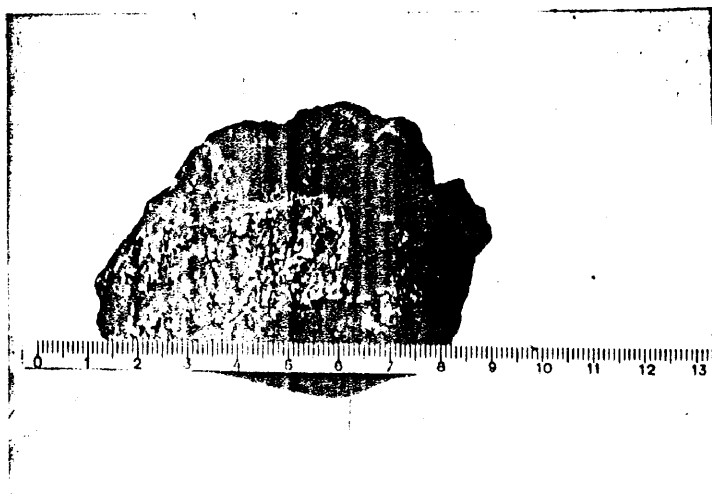


FIG. 46

323

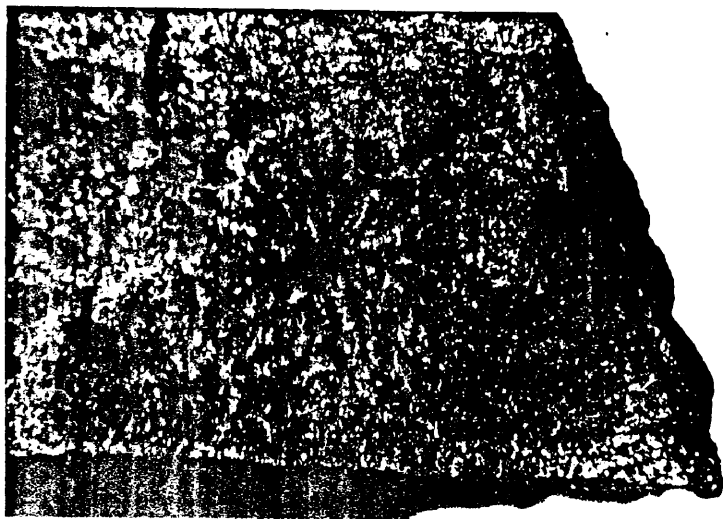


FIG. 47

324

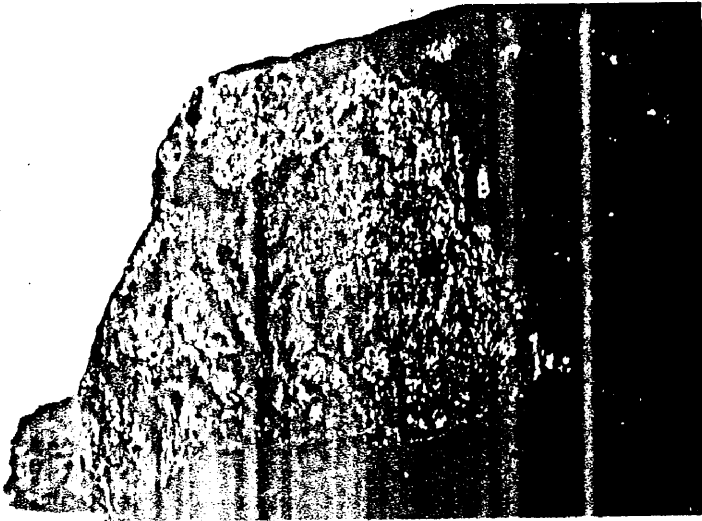


FIG. 48

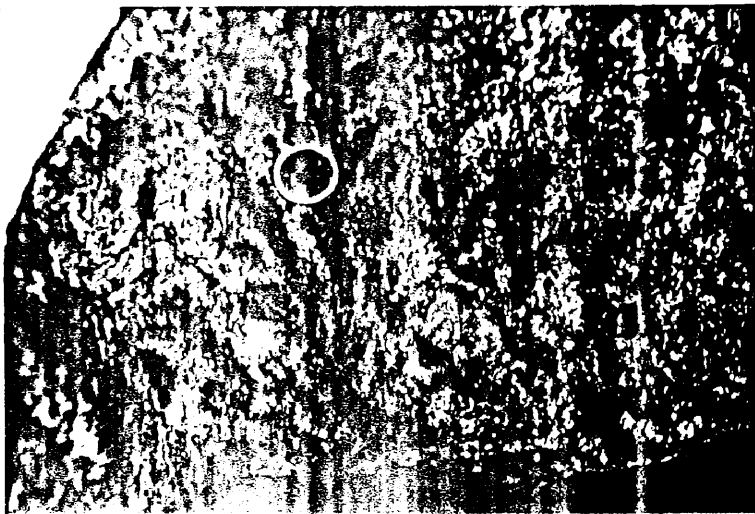


FIG. 49



FIG - 50



FIG - 51

326

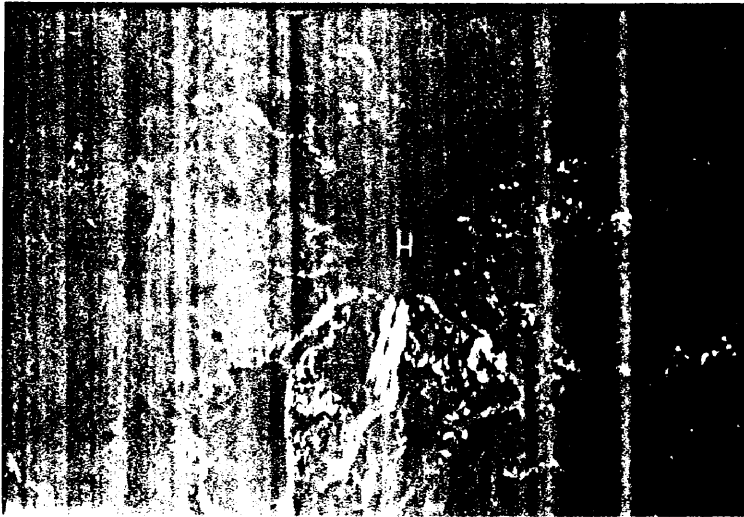


FIG. 52



FIG. 53

327

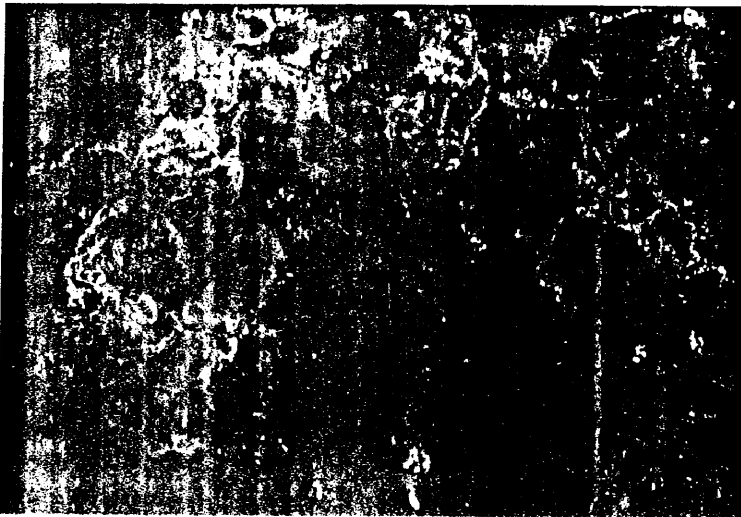


FIG. 54



FIG. 55

328

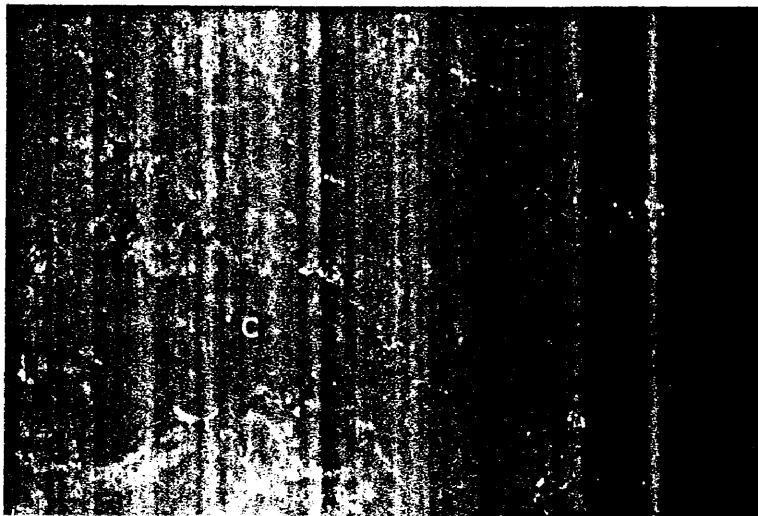


FIG. 56 a



FIG. 56 b

329



FIG. - 57



FIG. - 58

330

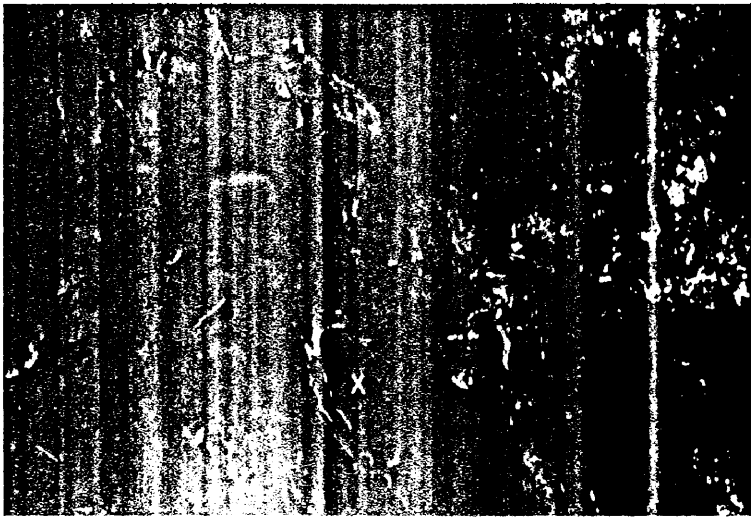


FIG. 59 a

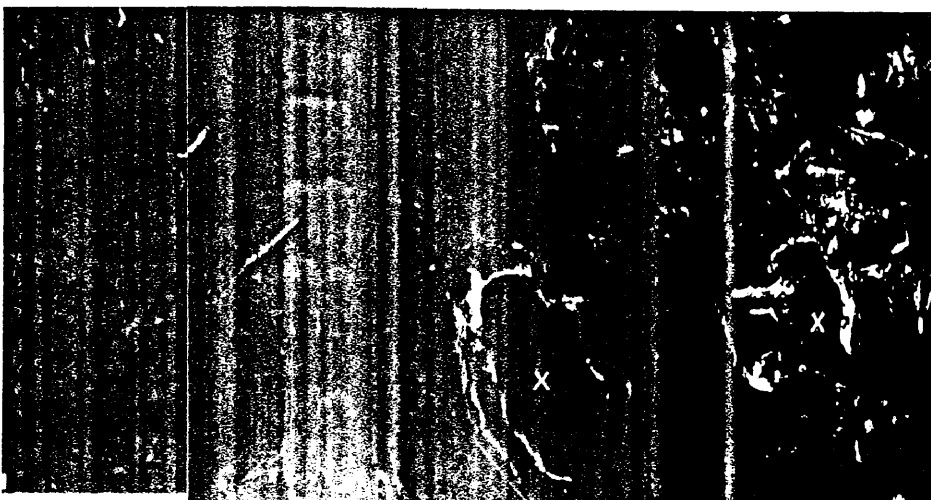


FIG. 59 b

331

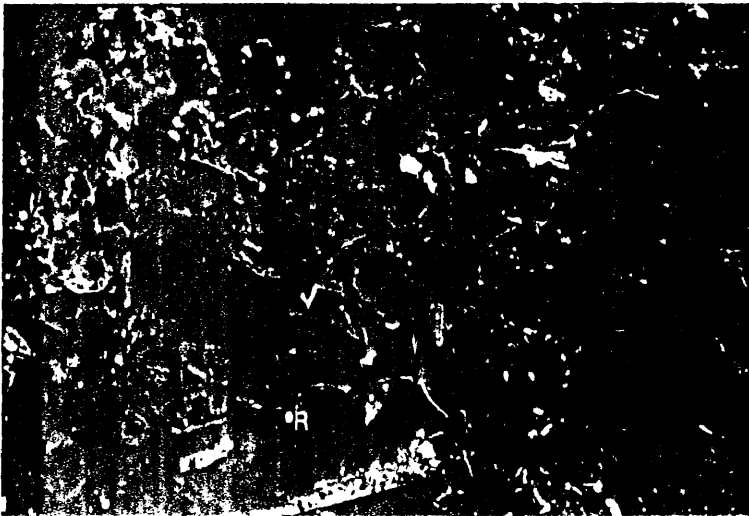


FIG. 60



FIG. 61

332

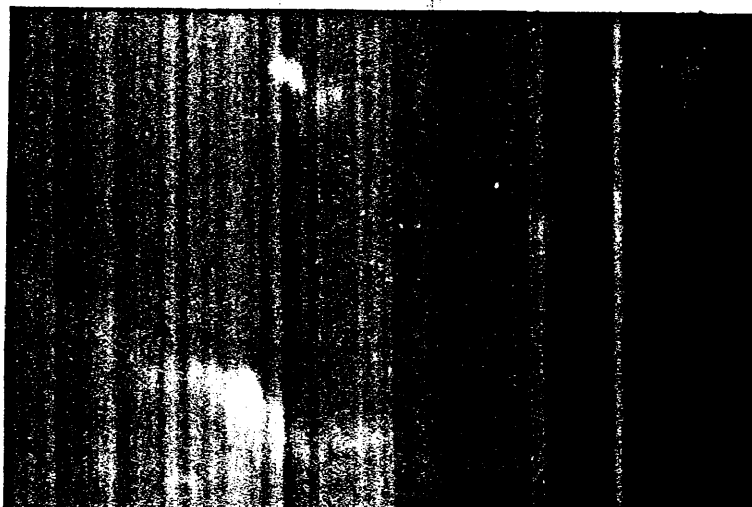


FIG. 62 a

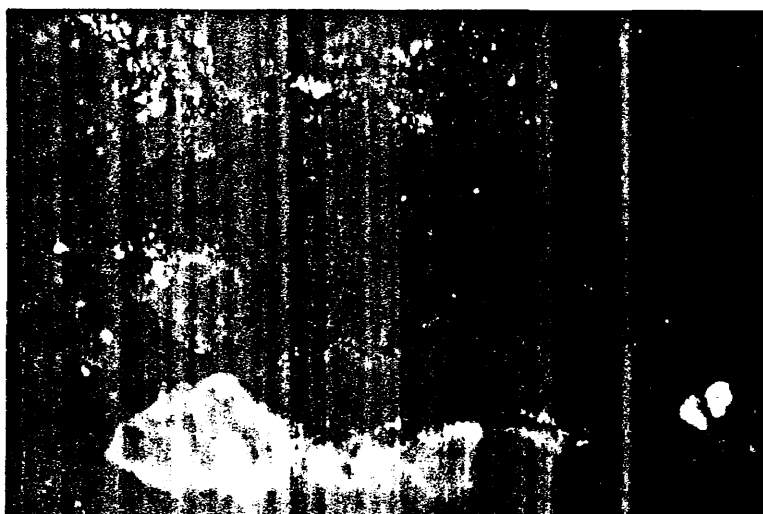


FIG. 62 b

333

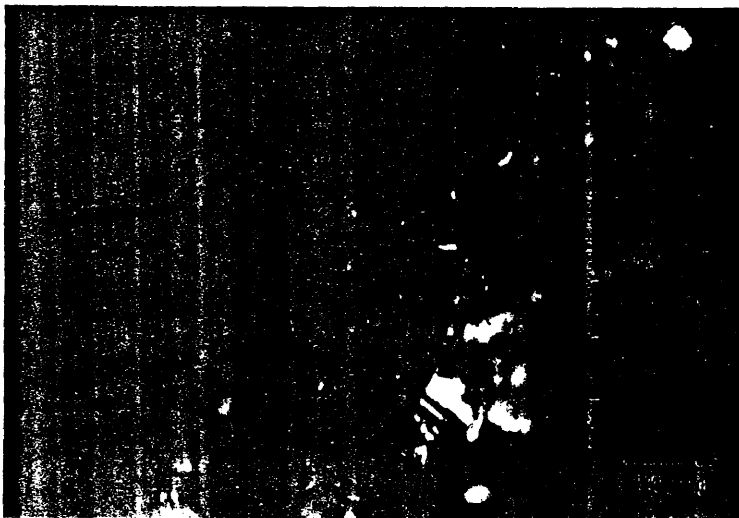


FIG. 63

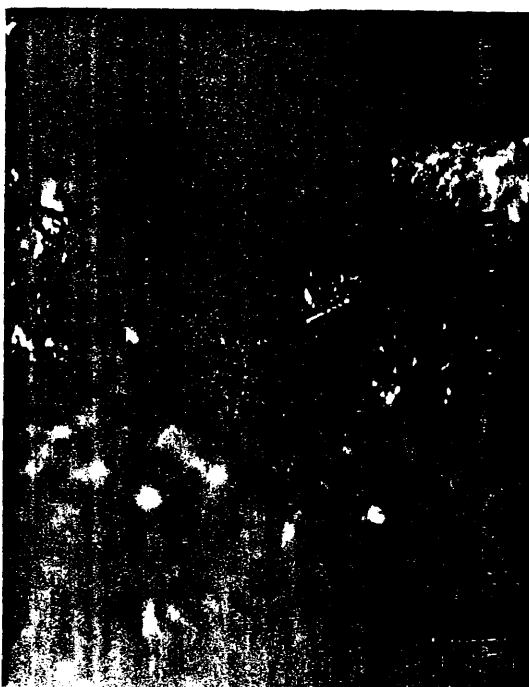


FIG. 64

334



FIG. 65

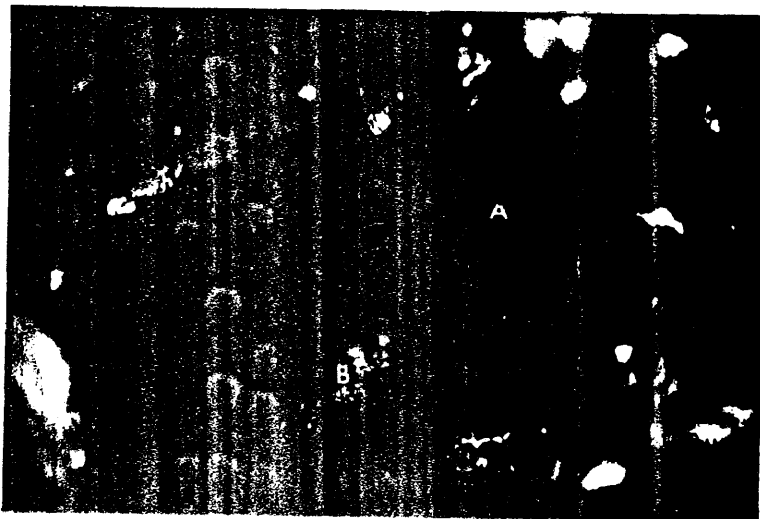


FIG. 66

335

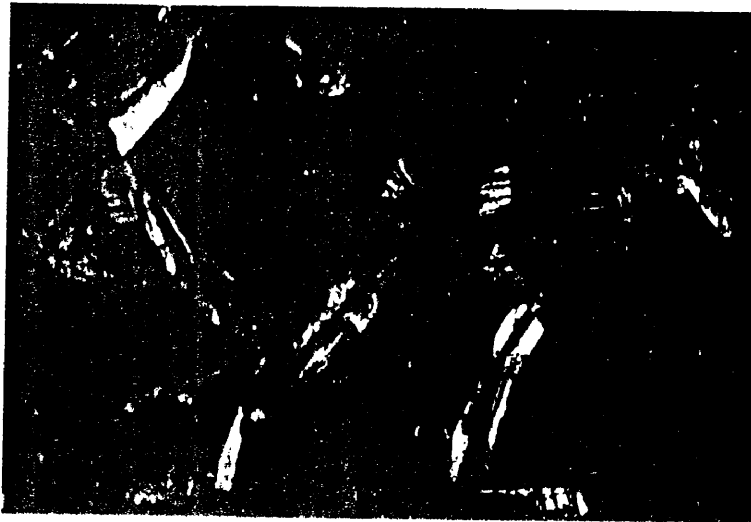


FIG. _ 67

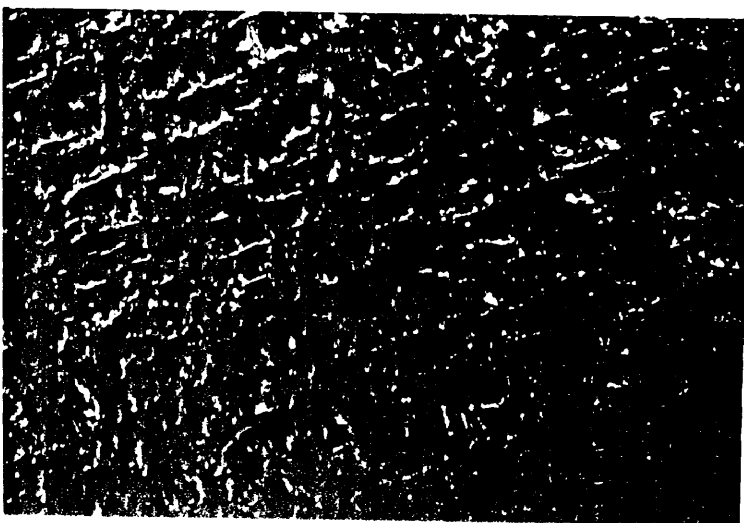


FIG. _ 68

336



FIG. 69

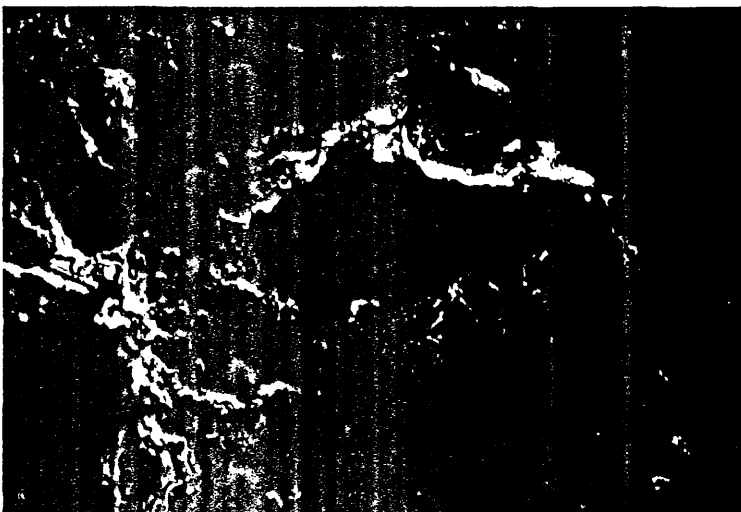


FIG. 70

337

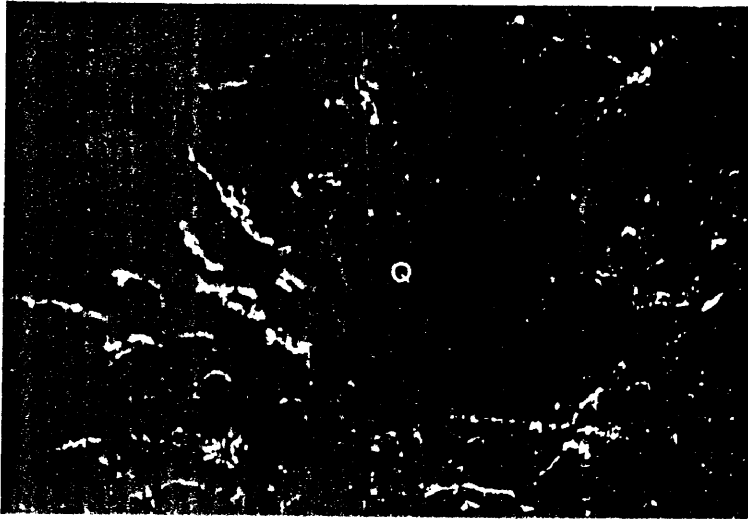


FIG. 71

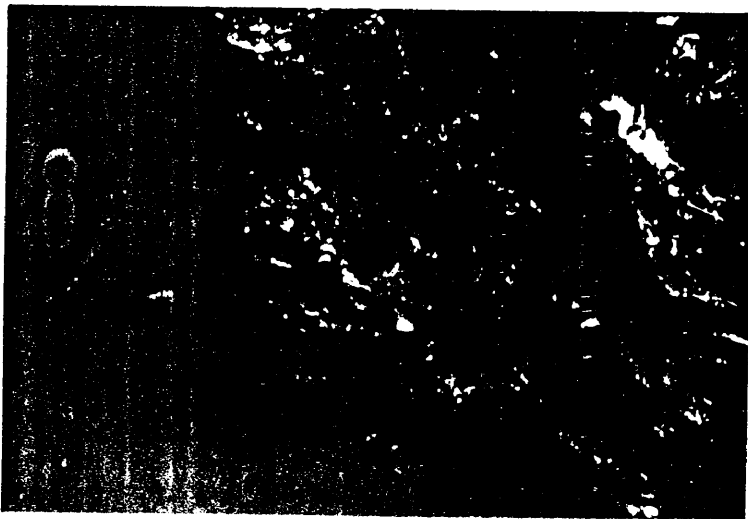


FIG. 72

338

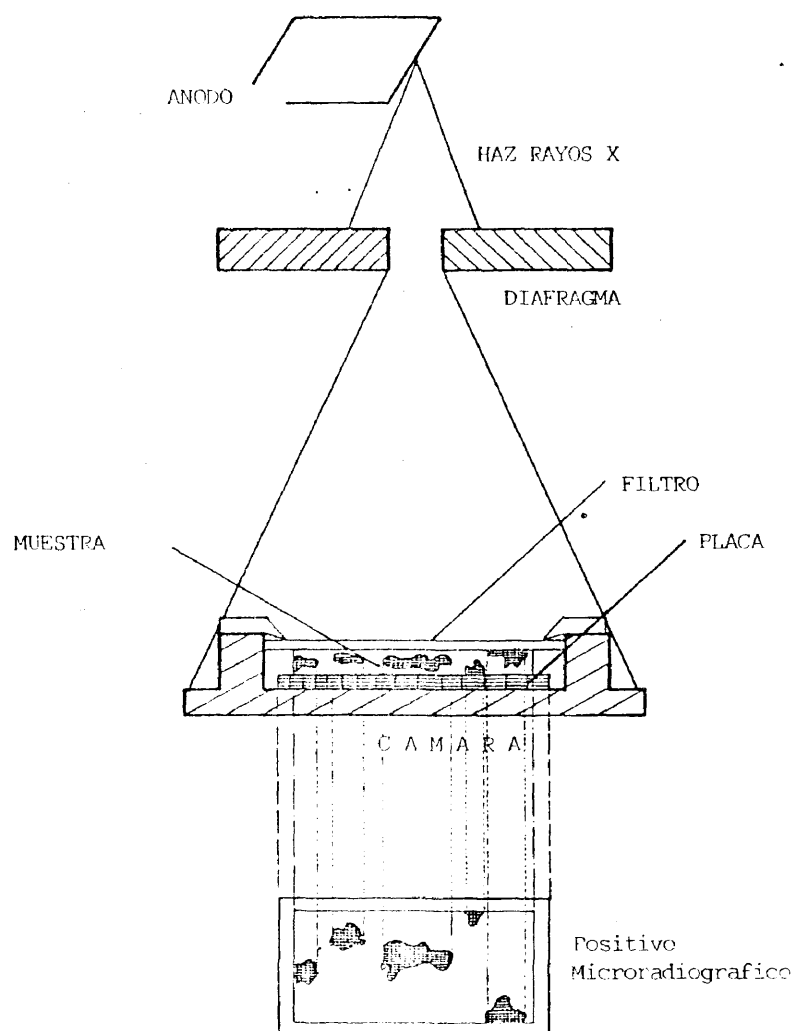


FIG. 73

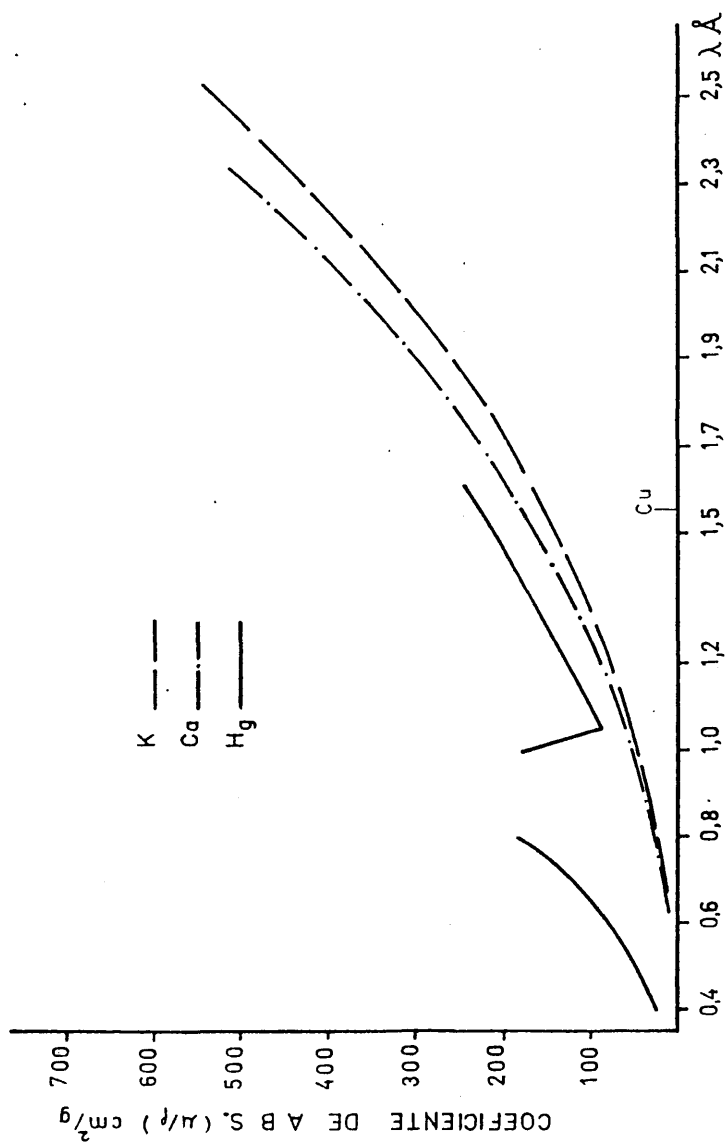


FIG. - 74

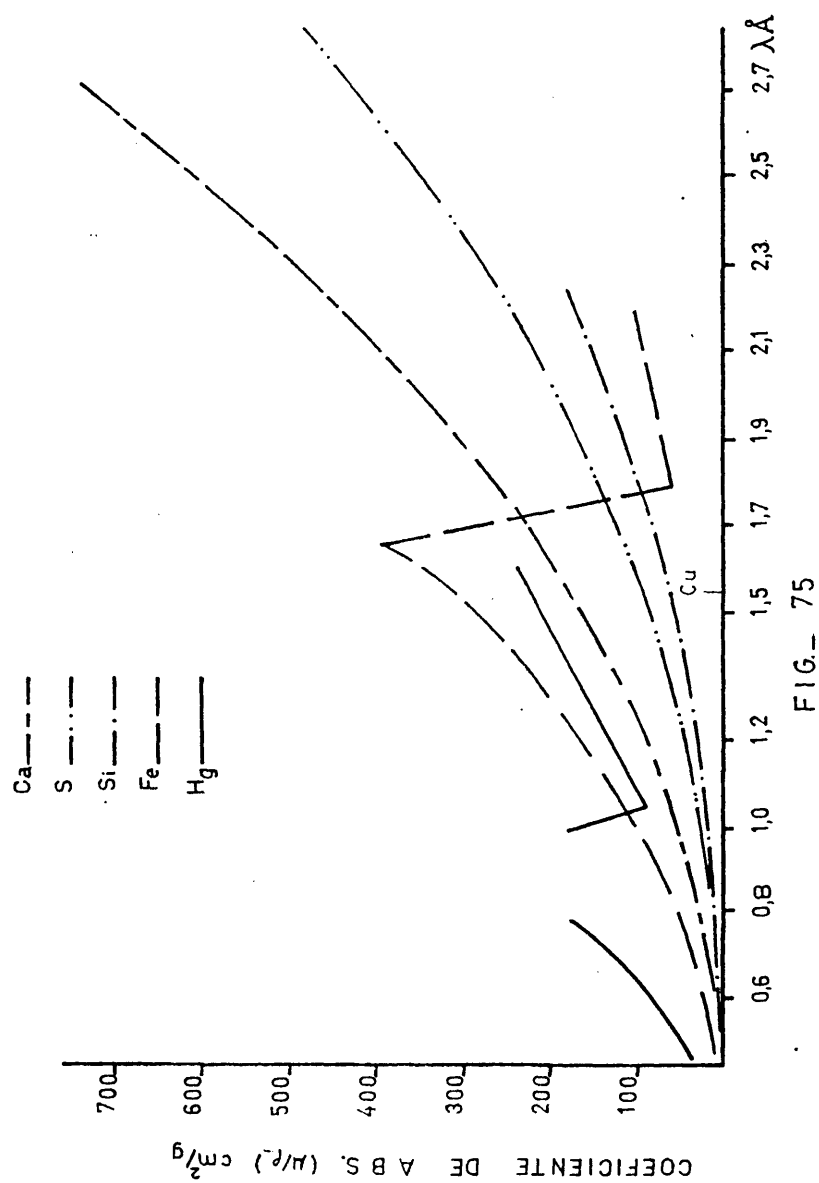
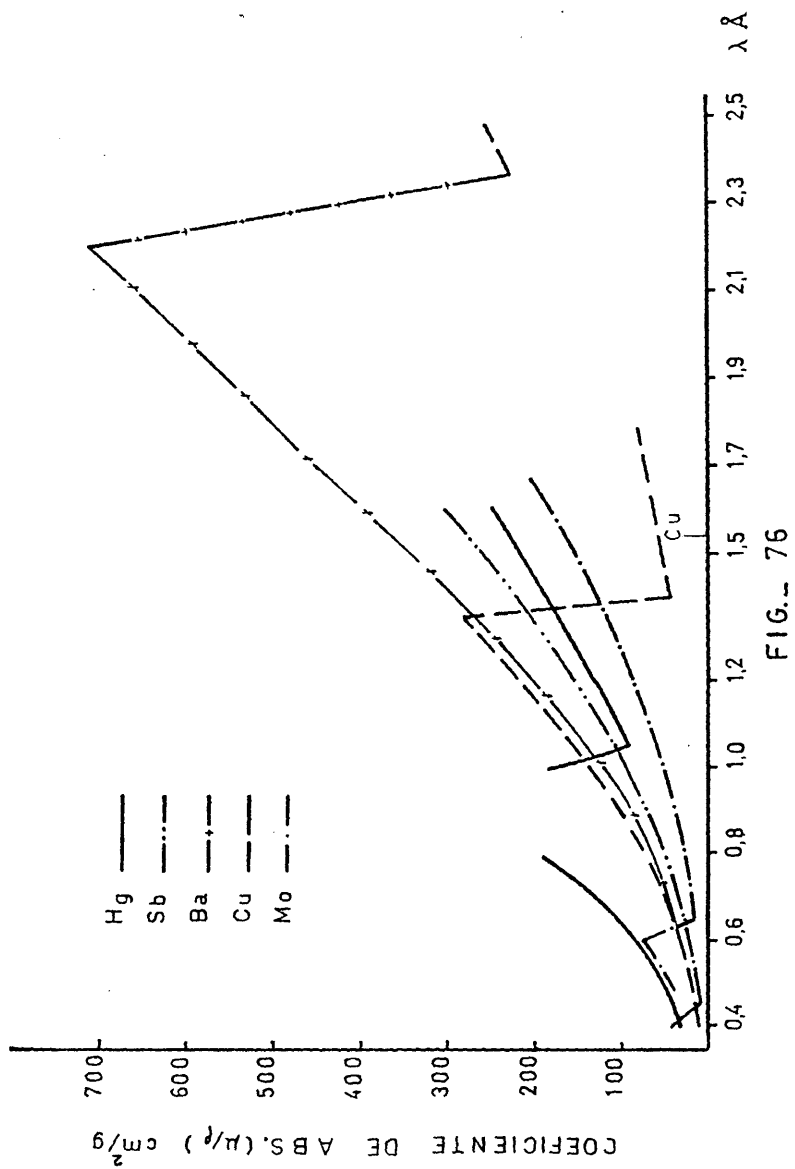


FIG. 75



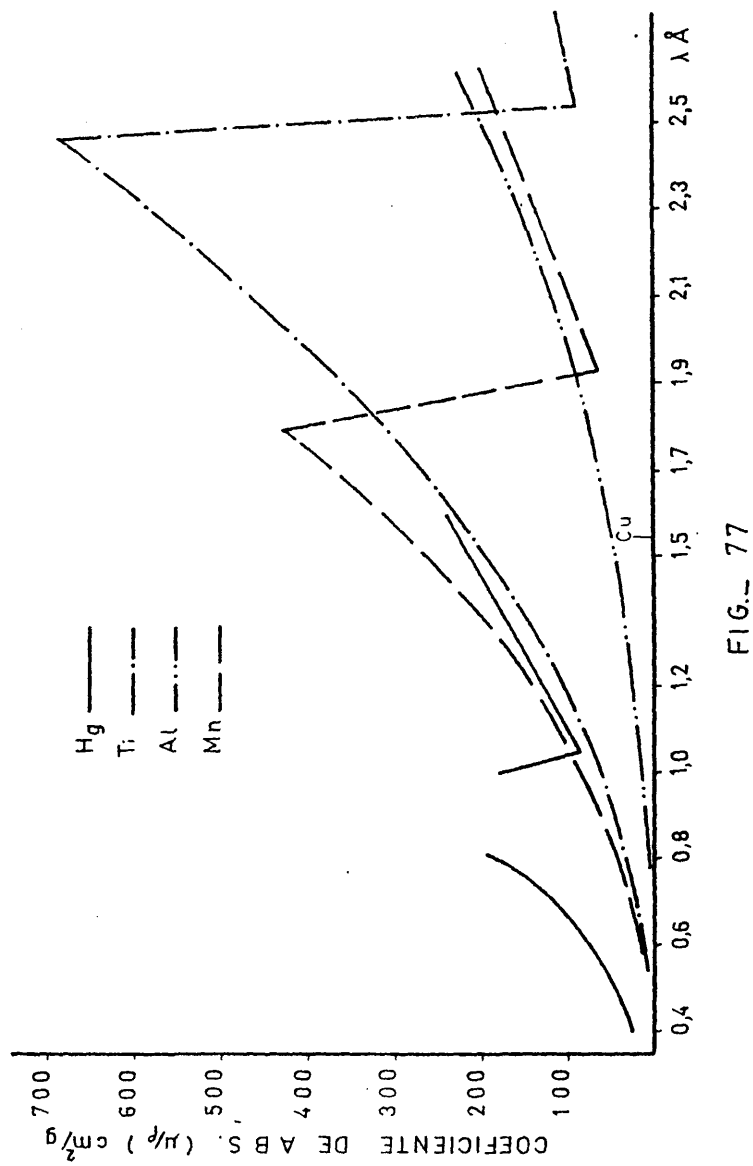


FIG. 77

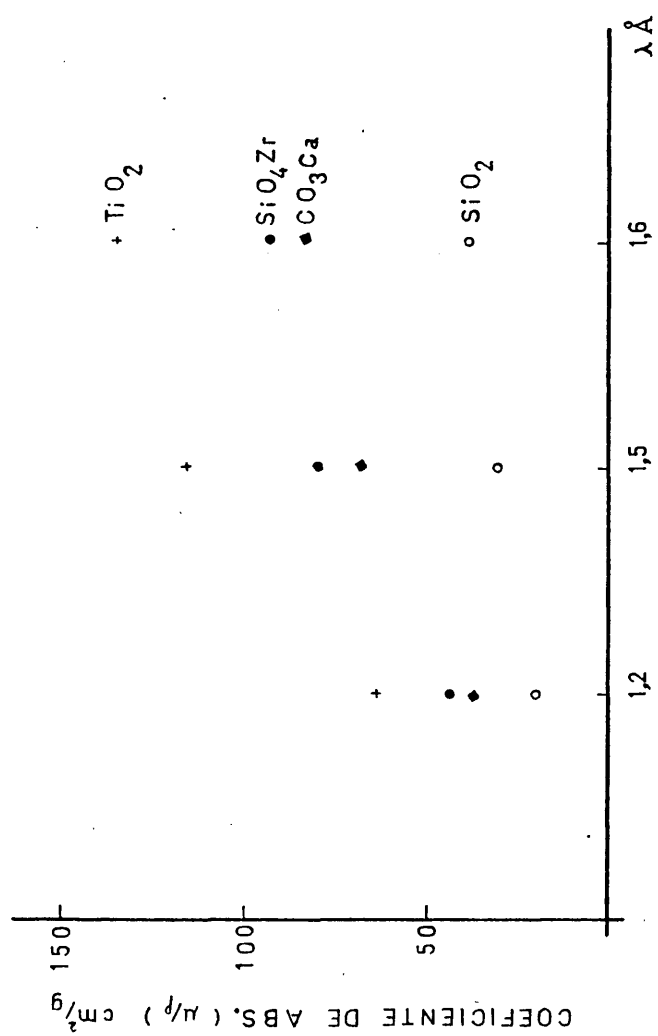


FIG. 78

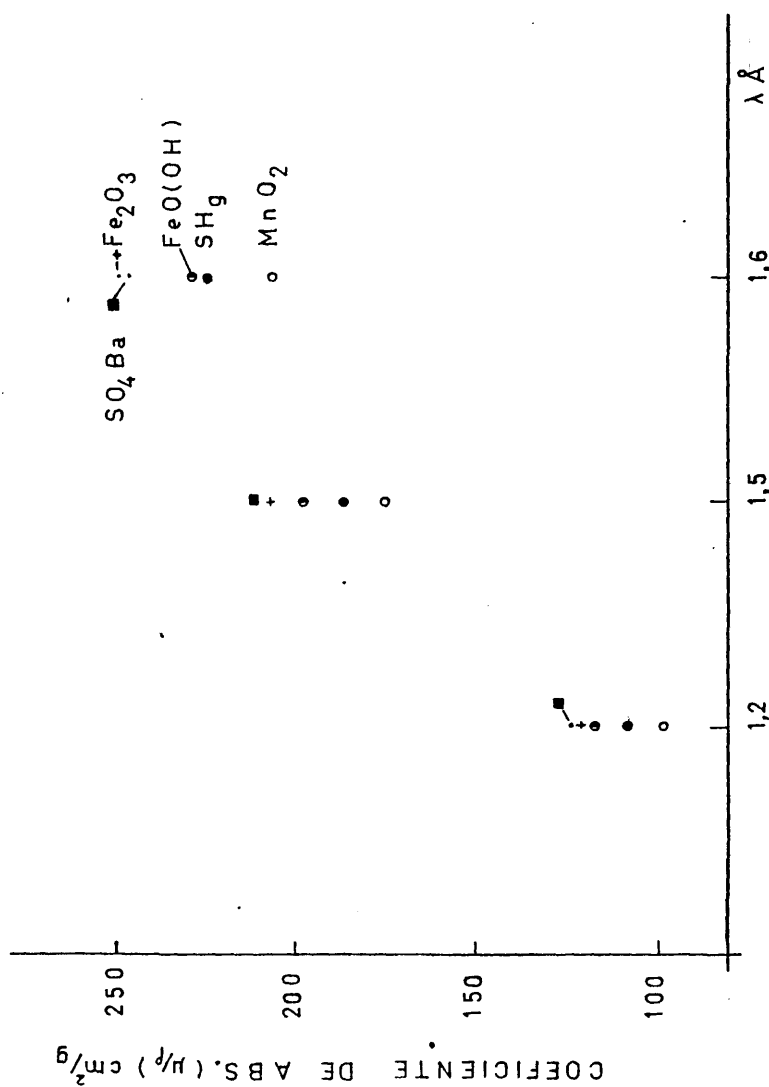


FIG. 79

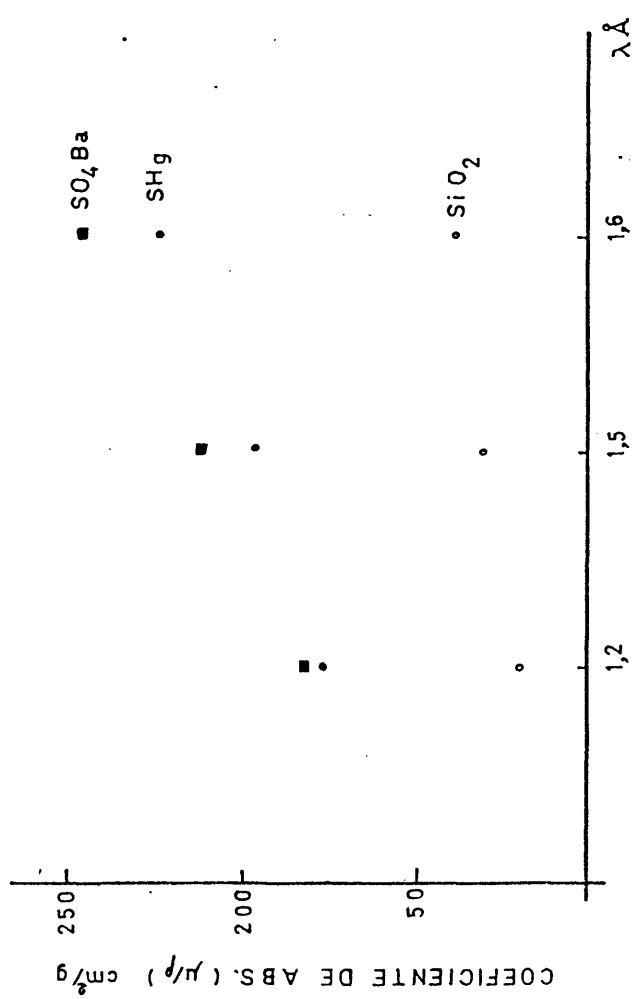
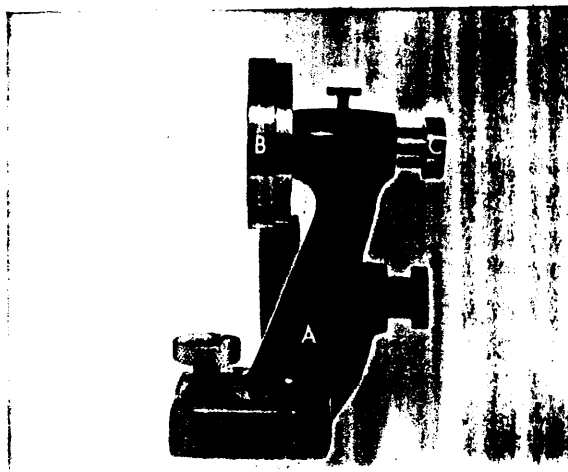
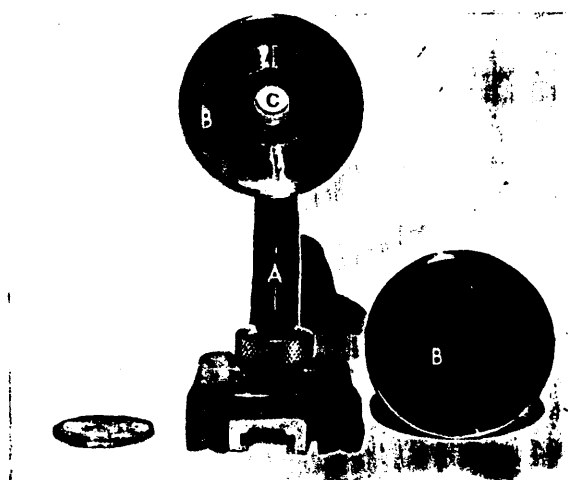


FIG. - 80

346



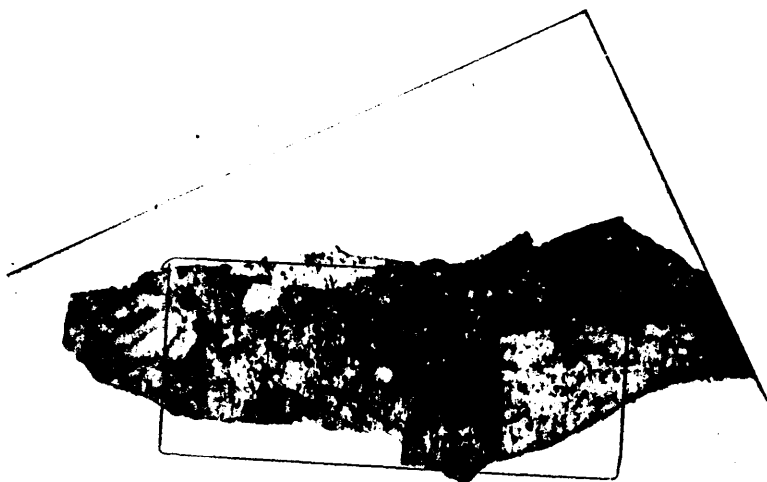
a



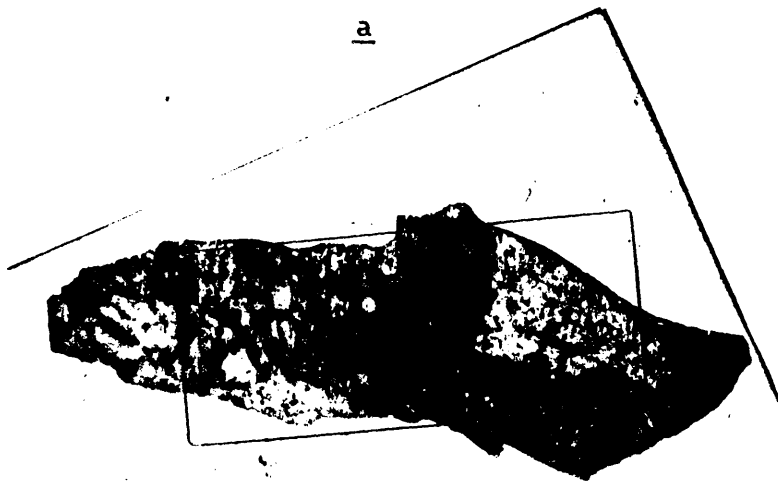
b

FIG. 81

347



a



b

FIG. 82

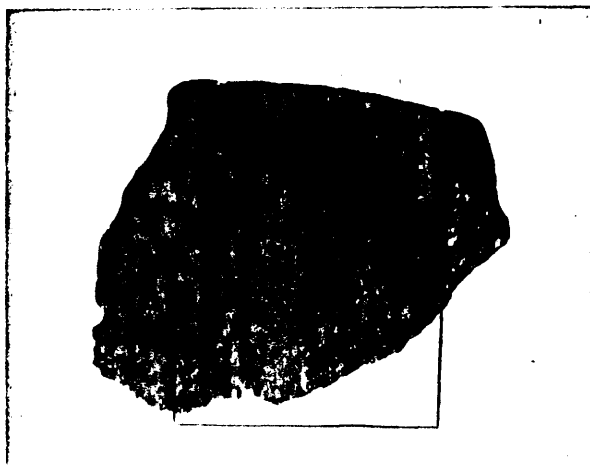


FIG. - 82 c

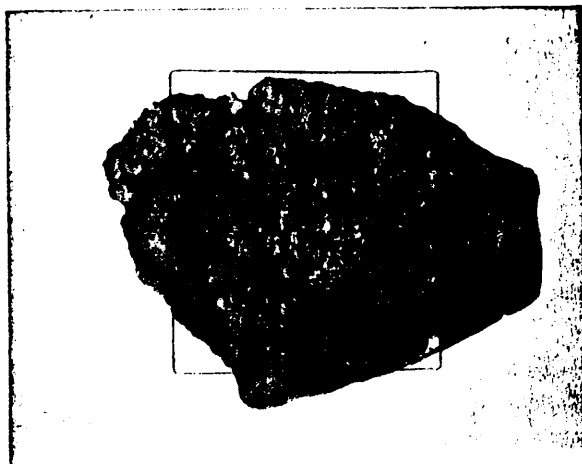


FIG. - 82 d

350



a



b

FIG. 83

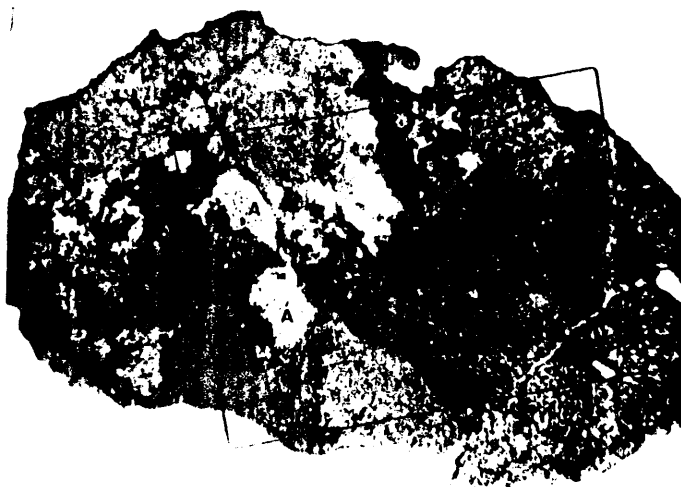


FIG. - 83 c

352



a



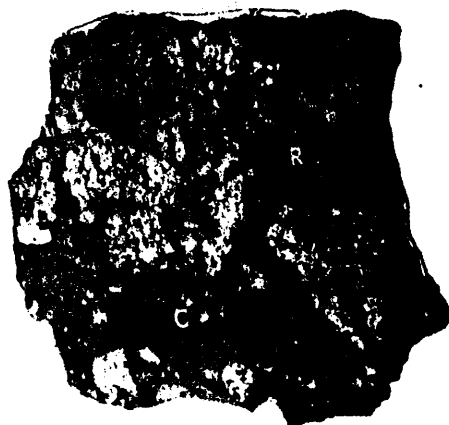
b

FIG. 84

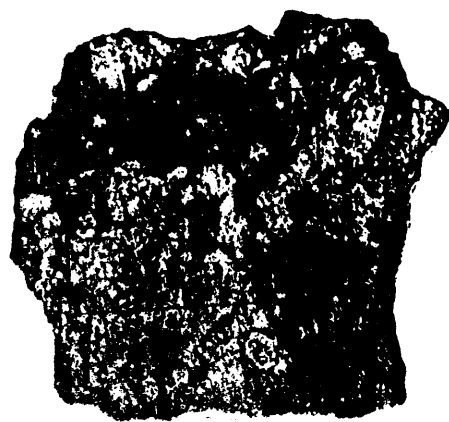


FIG. 84

354



a



b
FIG. - 85

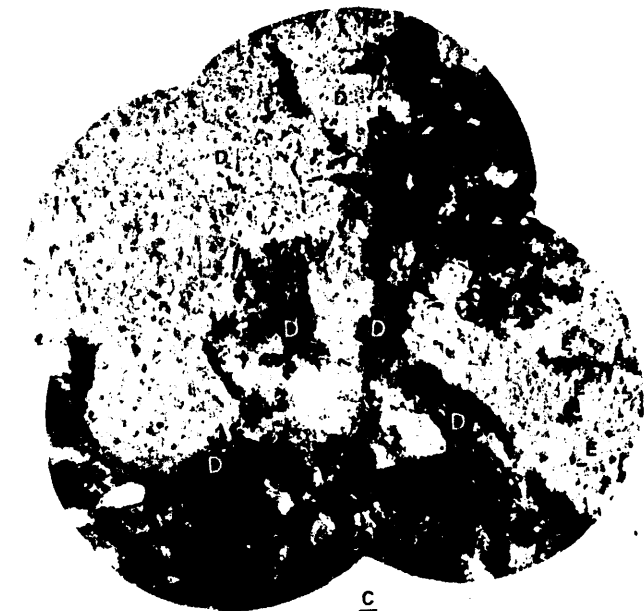
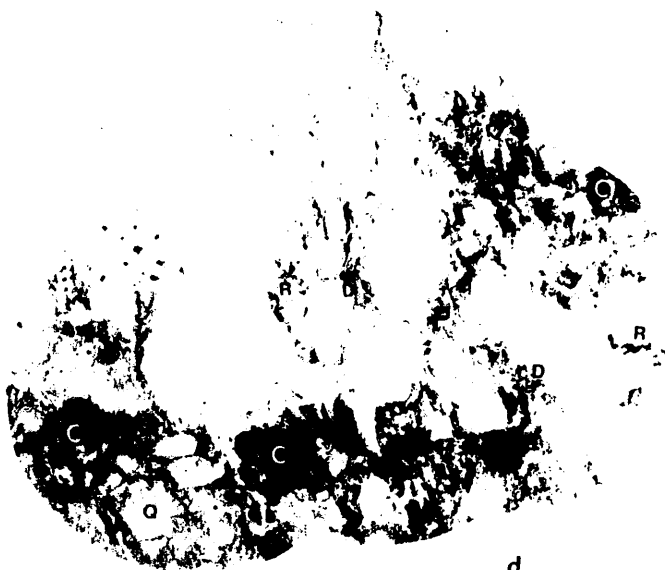
cd

FIG. 85

356



a



b

FIG. 86



FIG. - 86 c



FIG. - 86 d

358



a



FIG. - 87 b

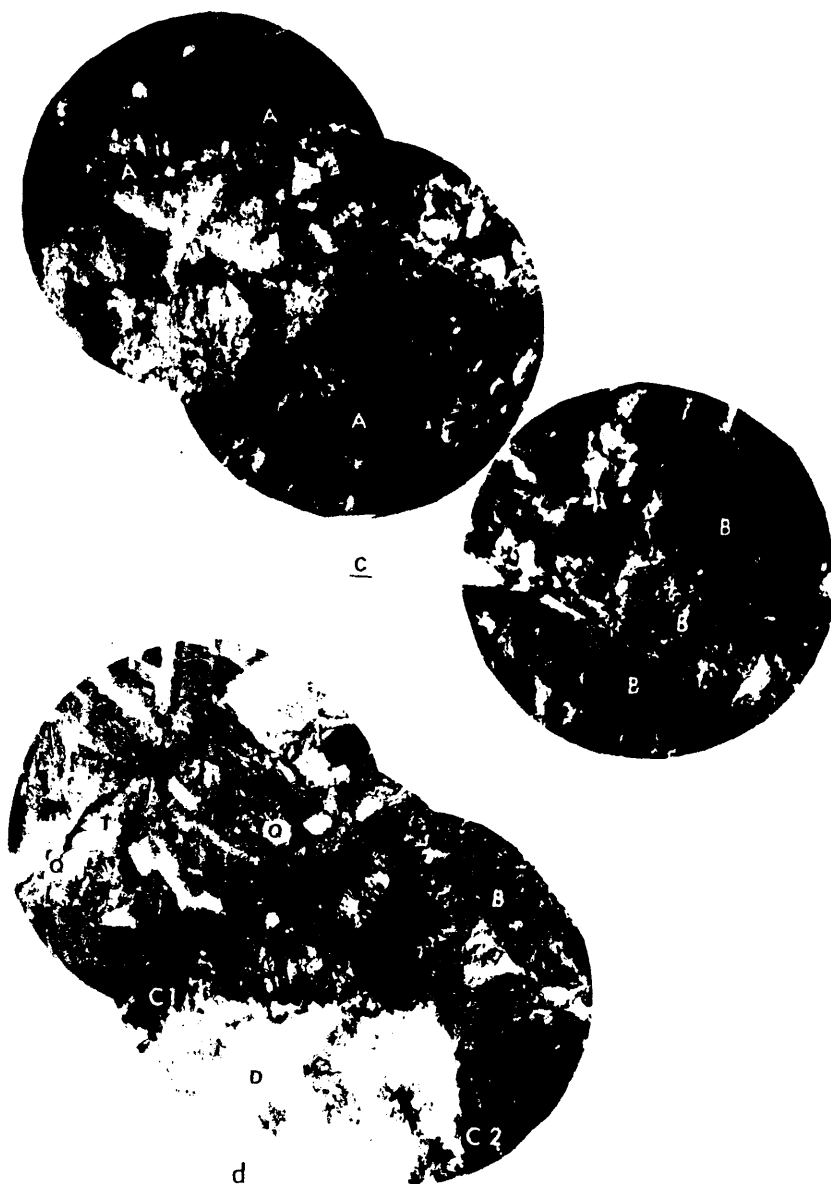
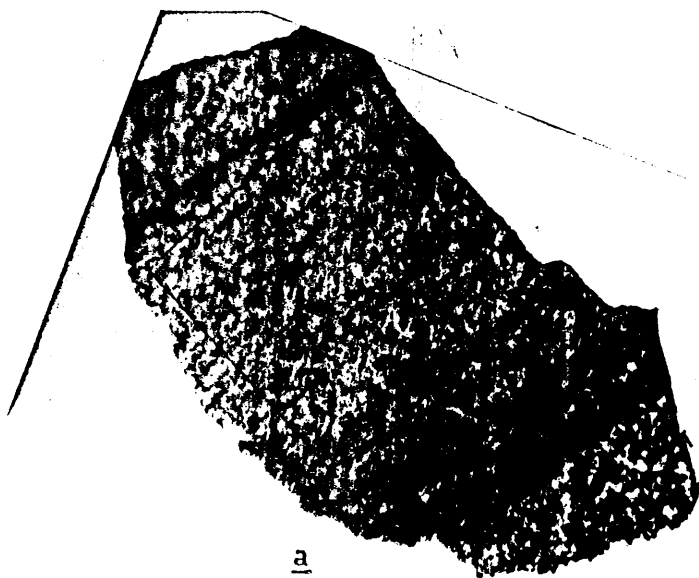
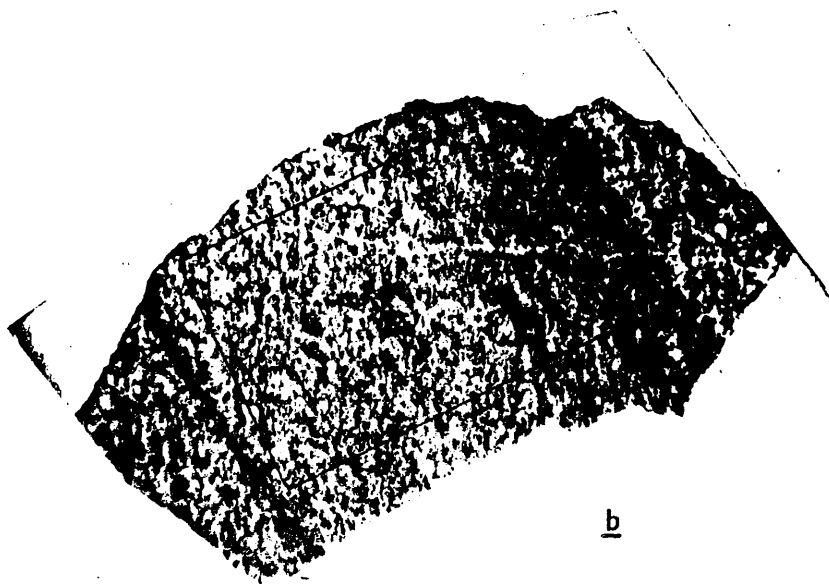


FIG. 87

360



a



b

FIG. - 88

361



FIG. - 88 c

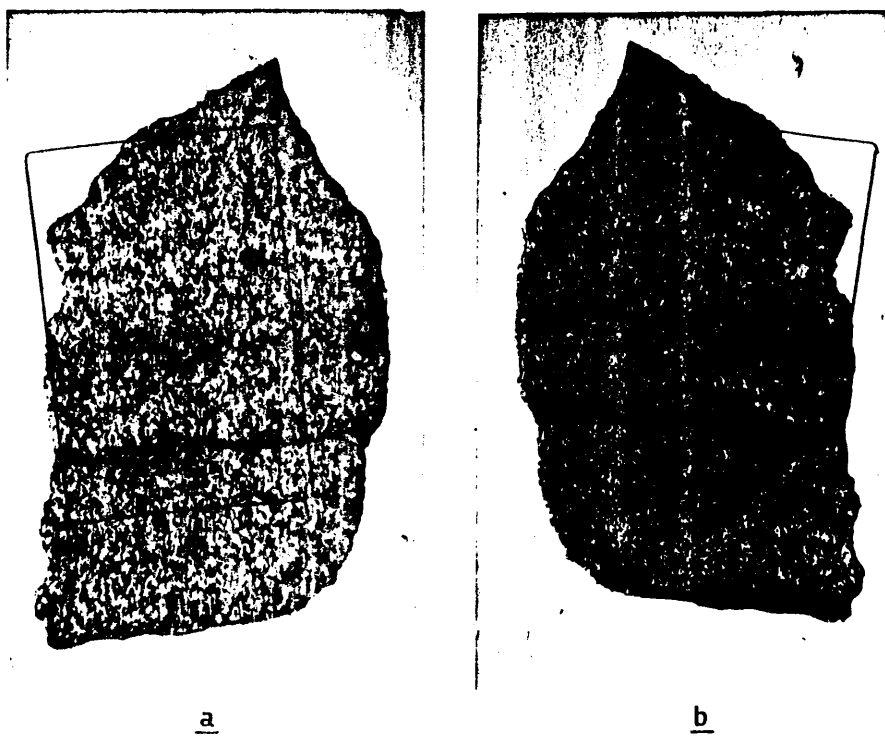
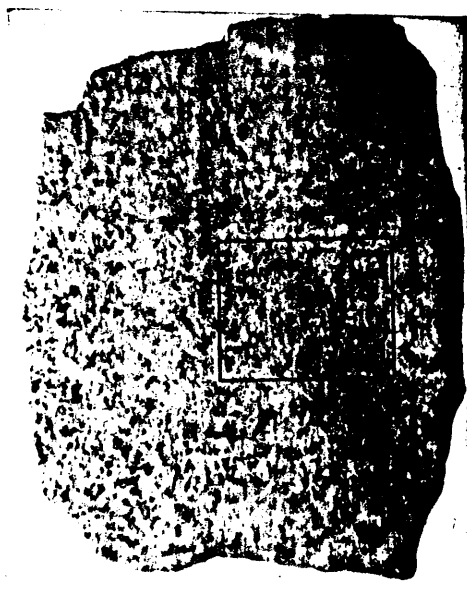


FIG. 89

FIG. - 89 c

364



a



b

FIG. 90

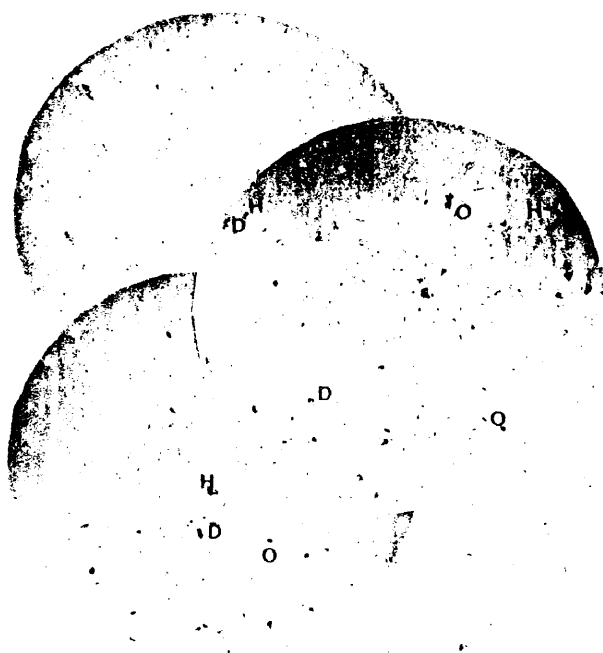
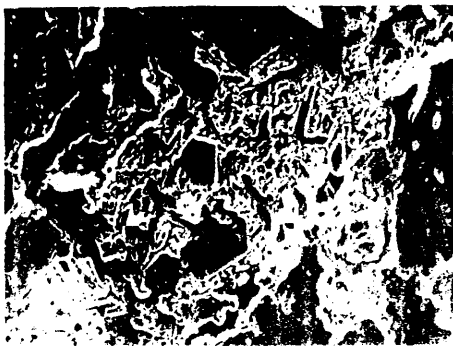
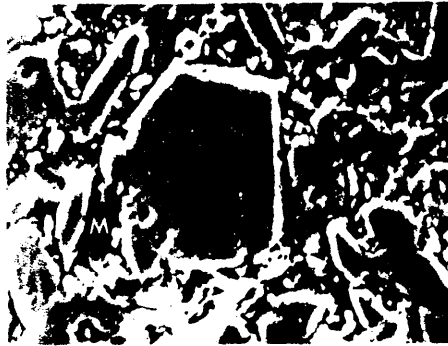


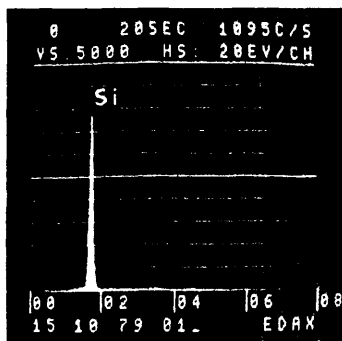
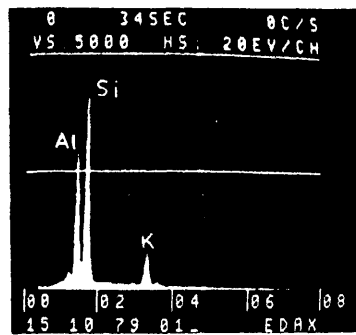
FIG. - 90 c

a

100 μm

b

20 μm

cd

(Si)

e

20 μm

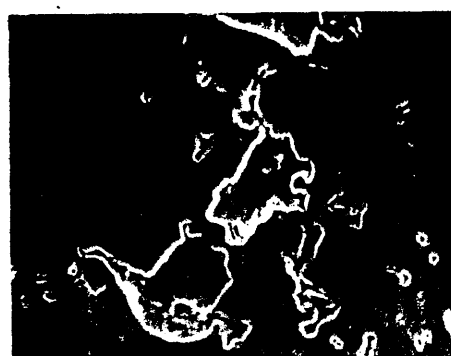


(Al)

f

20 μm

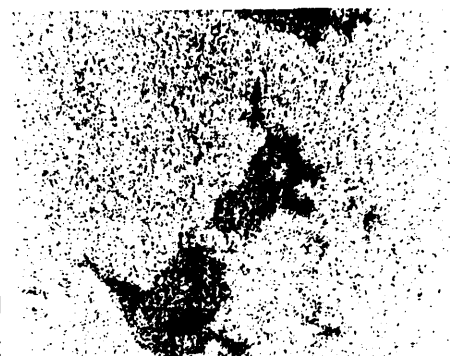
367



a

20 μ m

(Si)



c

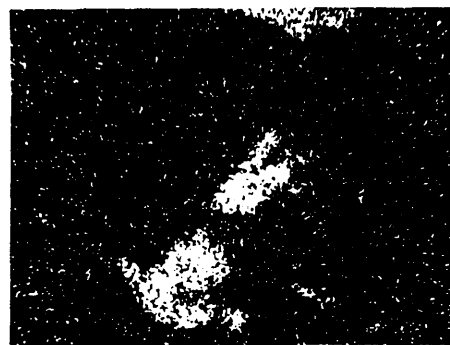
20 μ m



(Al)

d

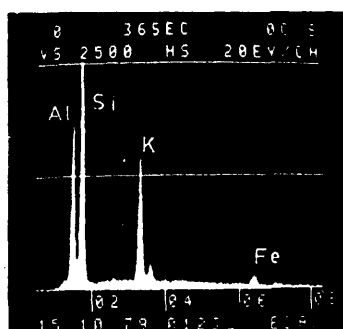
20 μ m



(K)

e

20 μ m

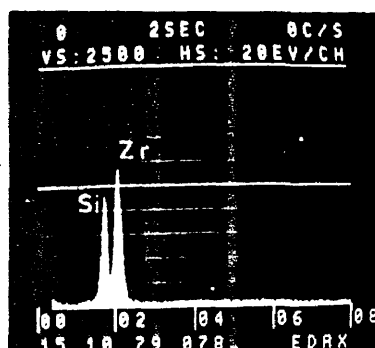


b

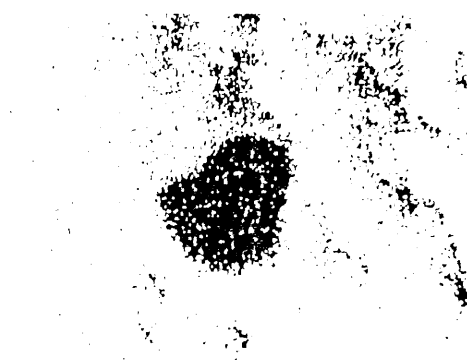
FIG. 92



a

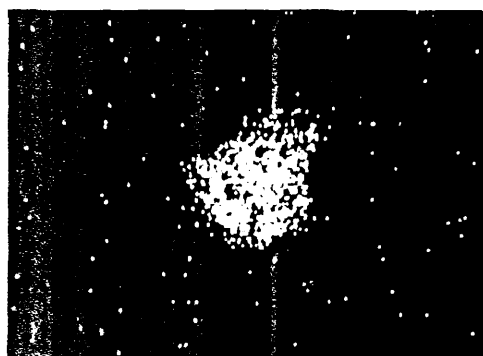


b



(Si)

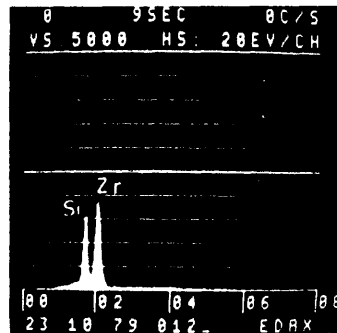
c



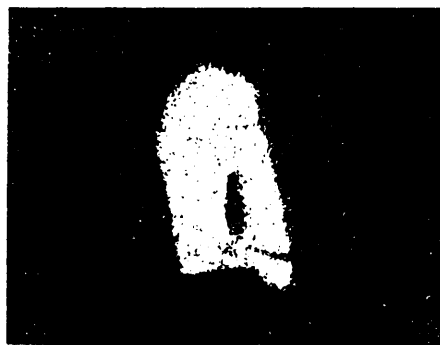
(Zr)

d

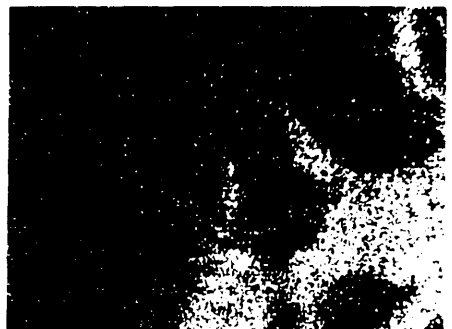
FIG. - 93

a10 μm b

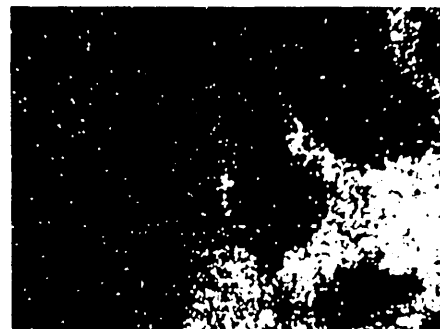
(Si)

c10 μm 

(Zr)

d10 μm 

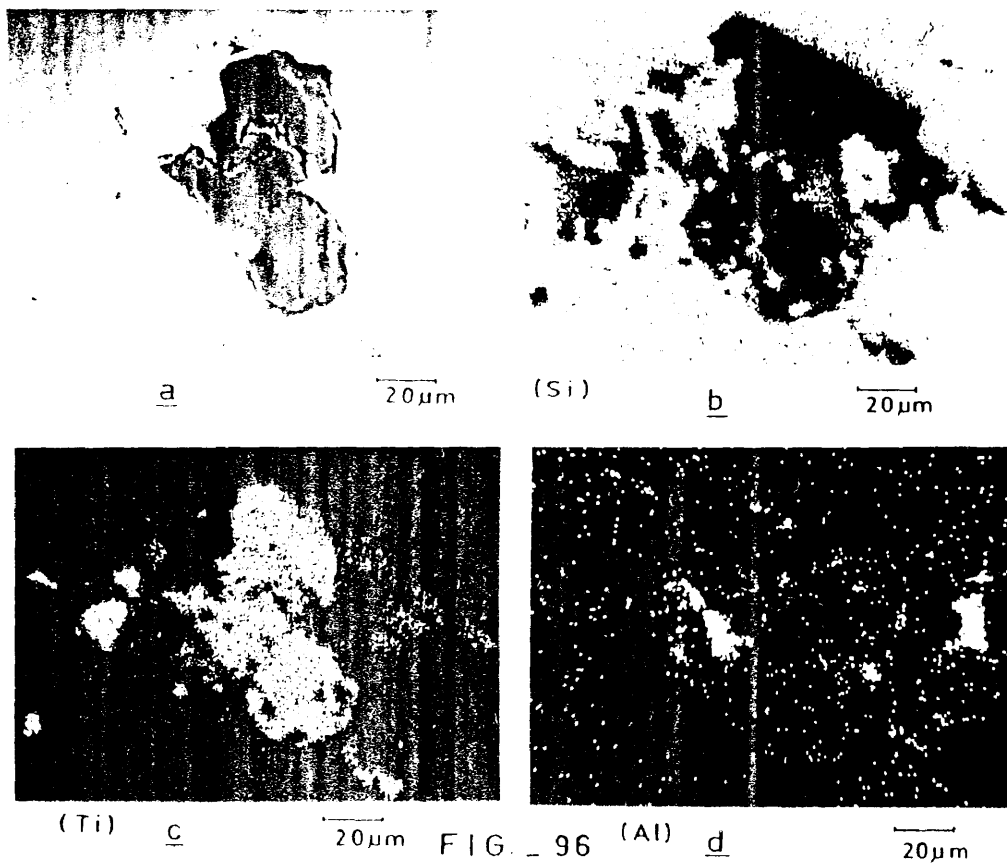
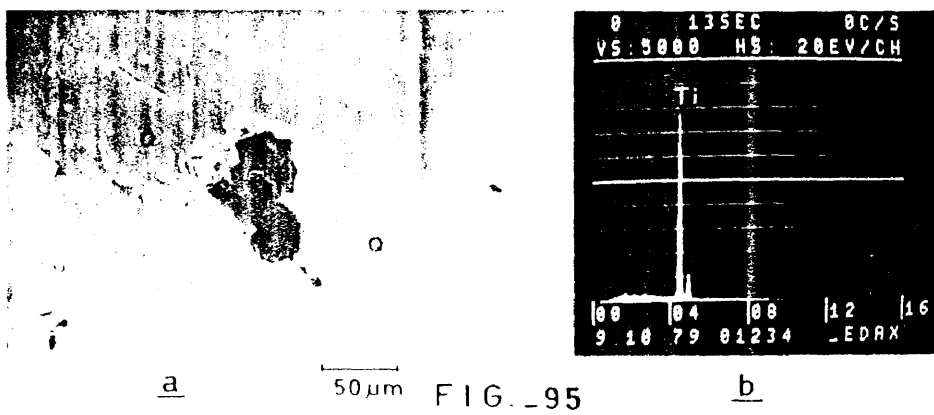
(Al)

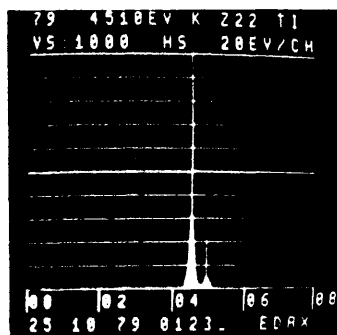
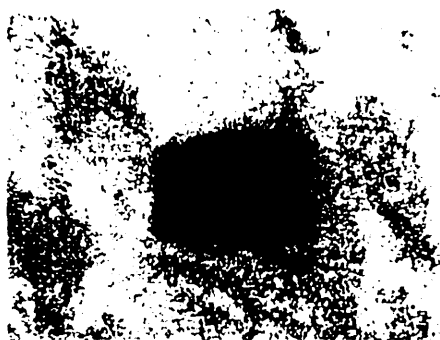
e10 μm 

(K)

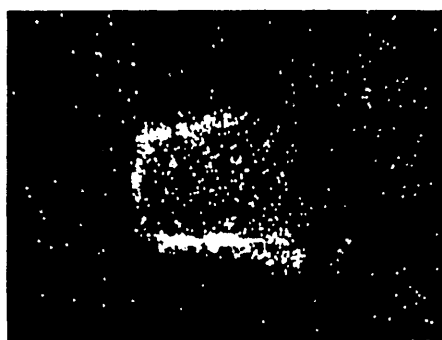
f10 μm

FIG. 94



ab

(Si)

c

(Ti)

d

(Al)

e

FIG. 97

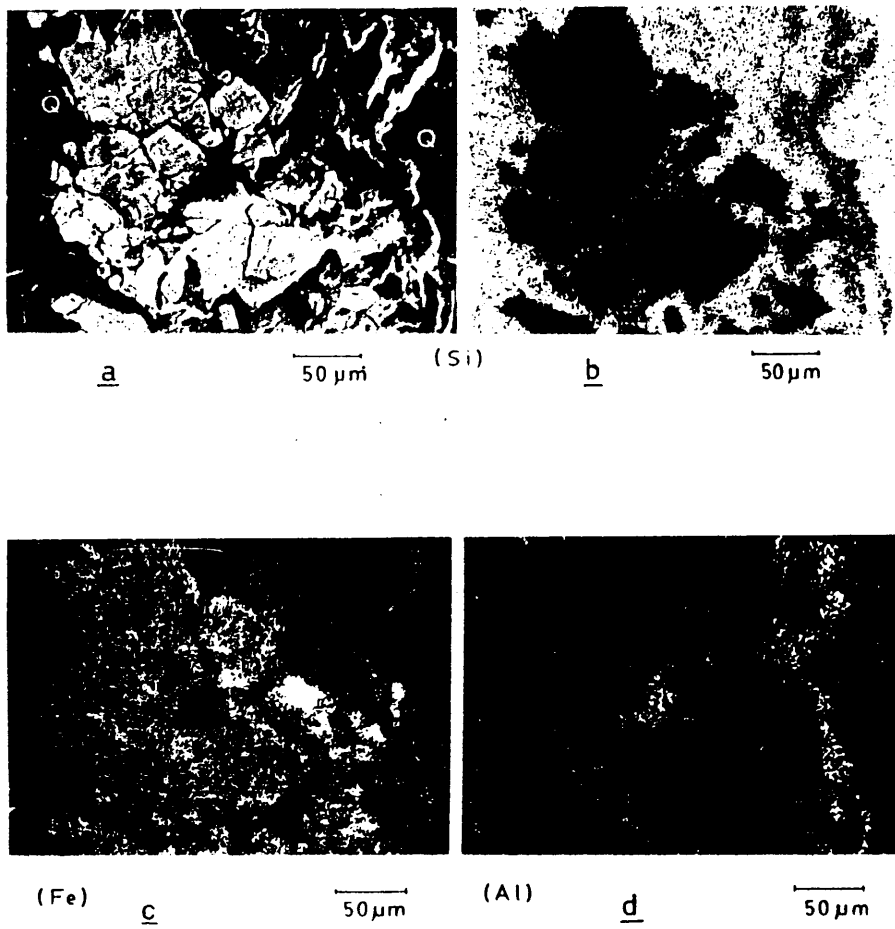


FIG. _ 98

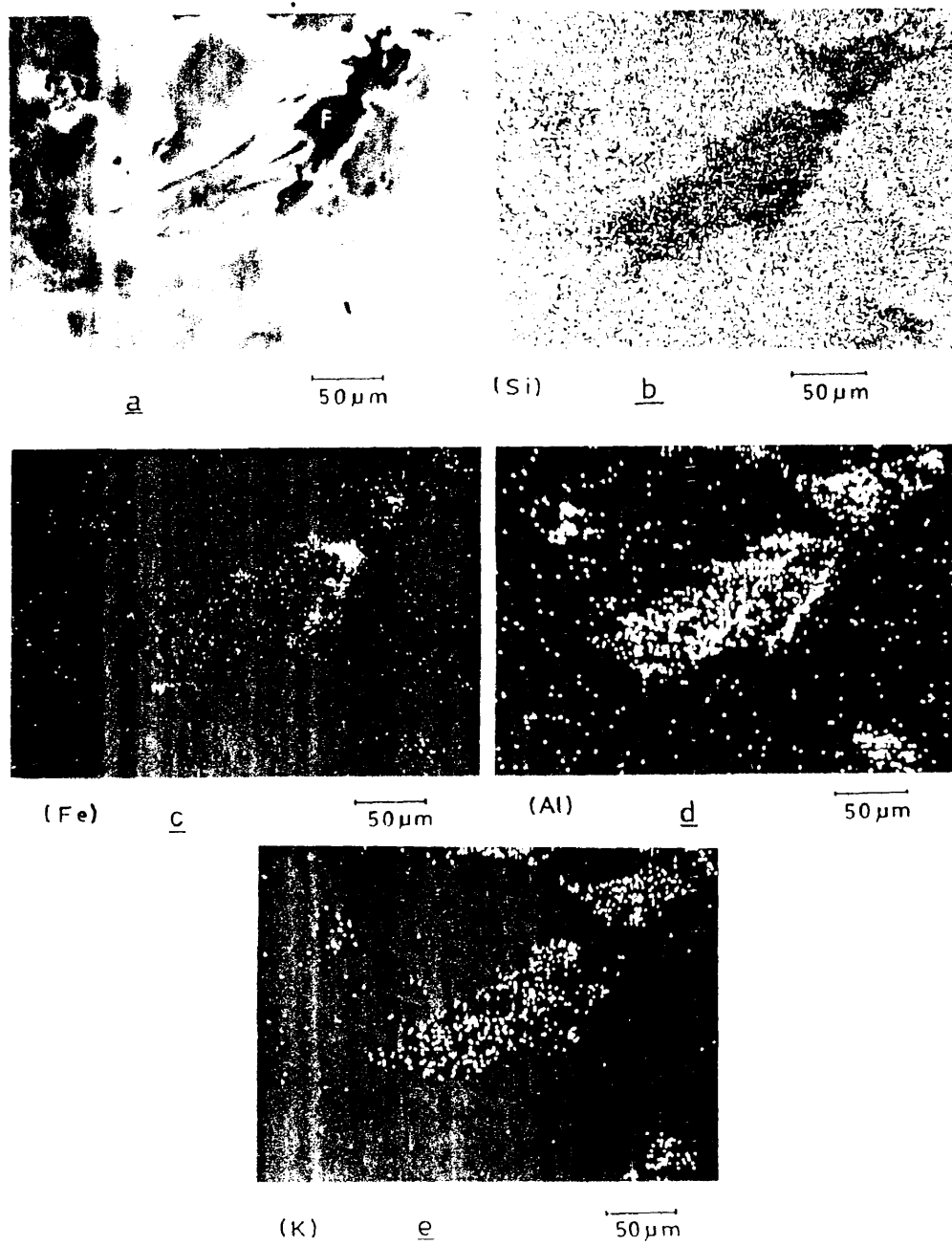
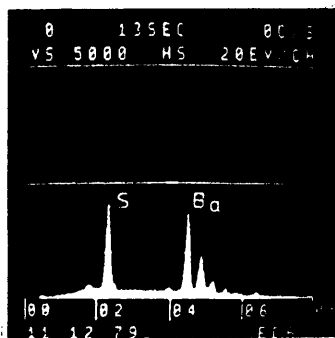


FIG. 99

a

100 μm

b

(Si)

c

100 μm



(S)

d

100 μm



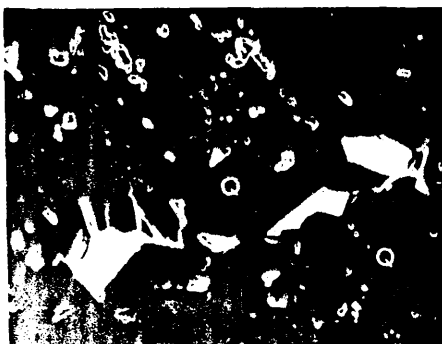
(Ba)

e

100 μm

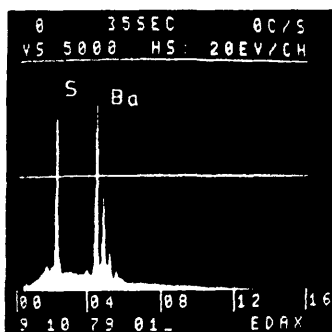
FIG. 100

375



a

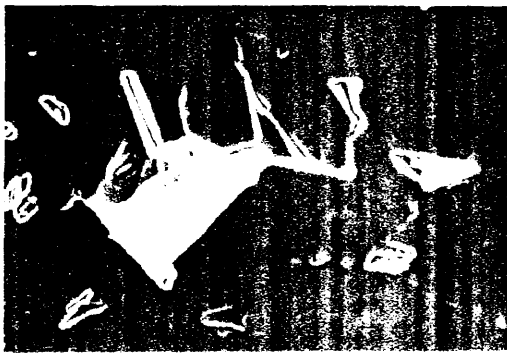
50 μ m



b

FIG. 101

376



a

20 μ m

(Si)



b

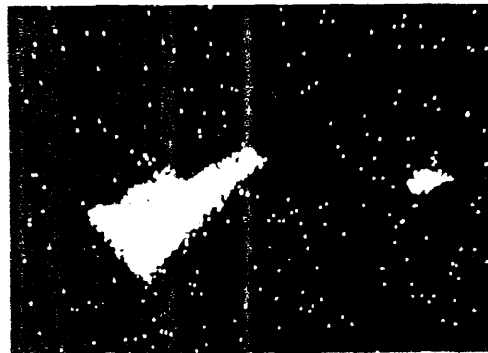
20 μ m



(Ba)

c

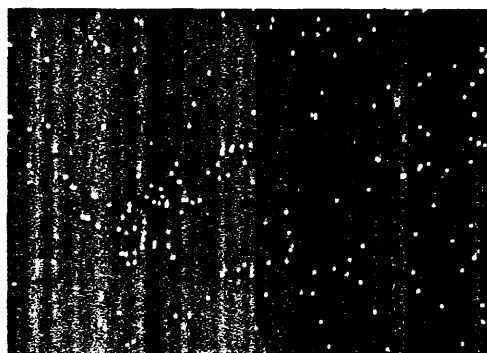
20 μ m



(S)

d

20 μ m



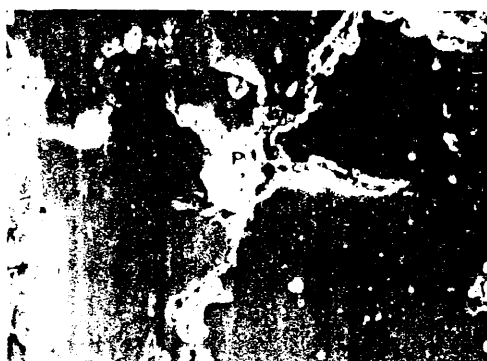
(Ca)

e

20 μ m

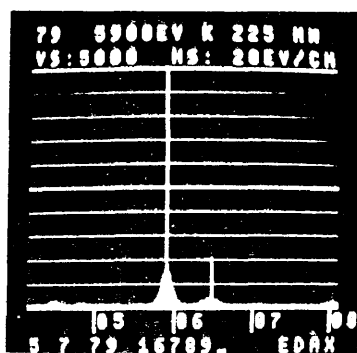
FIG. 102

377

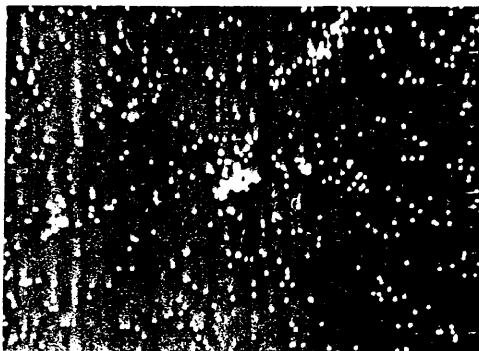


a

10 μ m



b



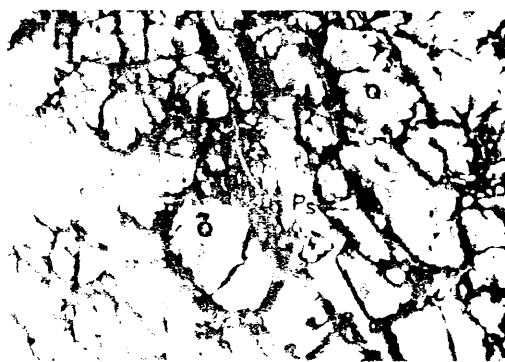
(Mn)

c

10 μ m

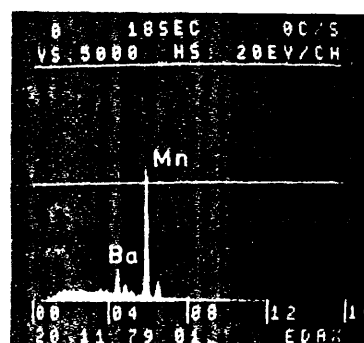
FIG. 103

378



a

100 μ m



b

FIG. 104

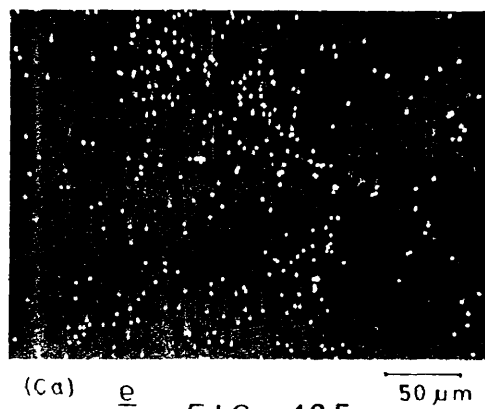
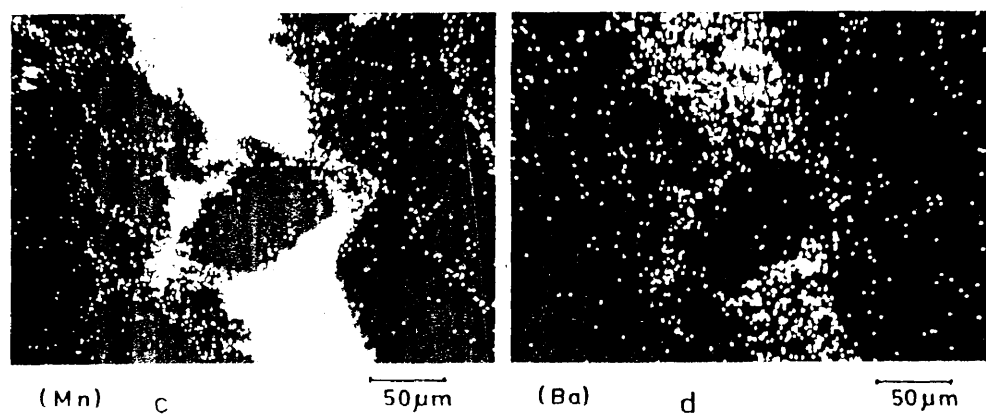
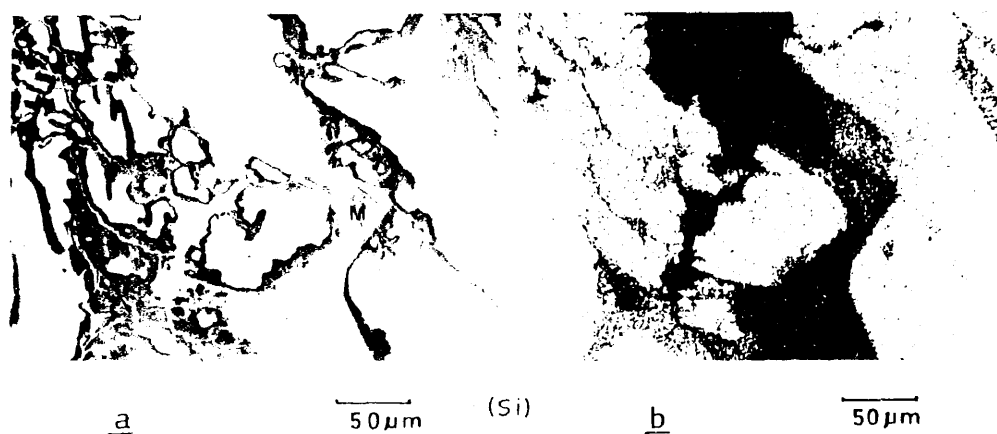


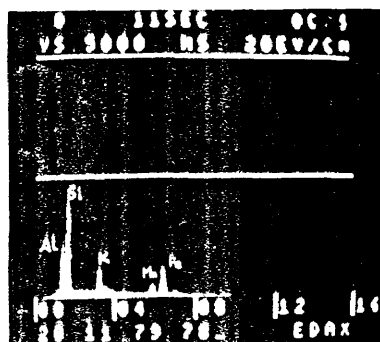
FIG. 105

380



a

20 μm



b

FIG. 106



a

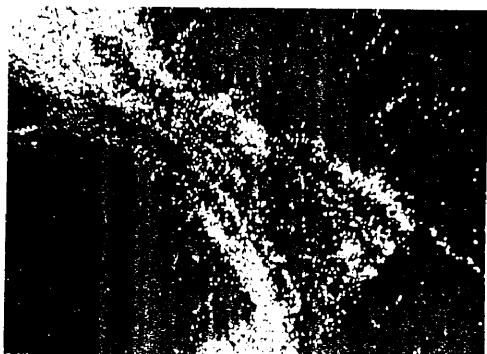
$\overline{10\mu\text{m}}$

(Si)



b

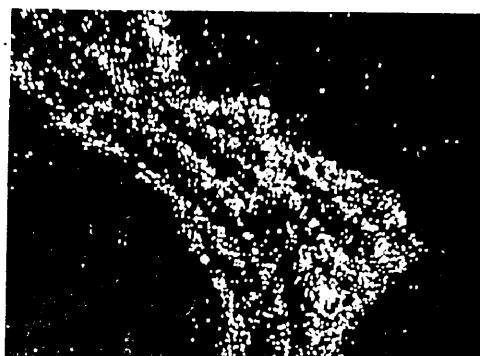
$\overline{10\mu\text{m}}$



(Mn)

c

$\overline{10\mu\text{m}}$

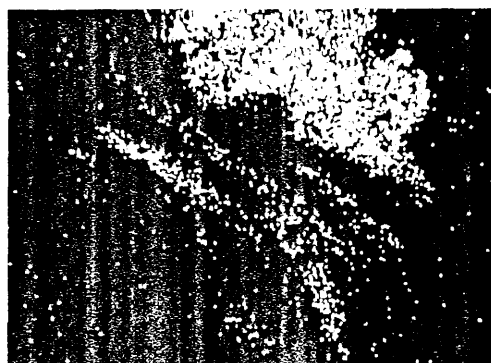


(Ba)

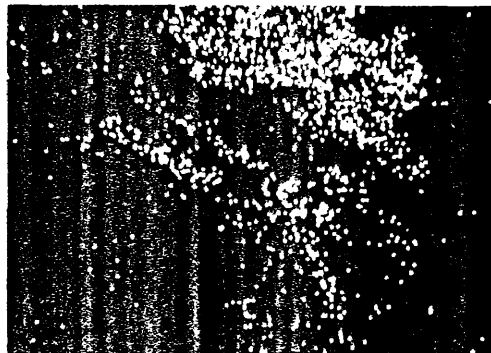
d

$\overline{10\mu\text{m}}$

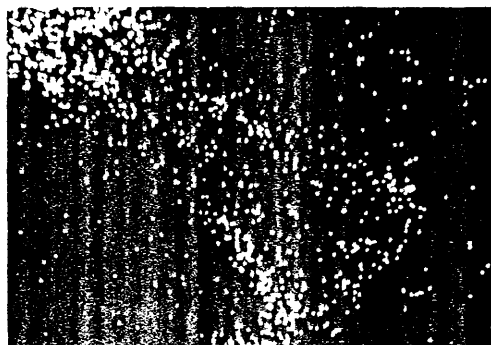
FIG. 107



(Al)

e10 μm 

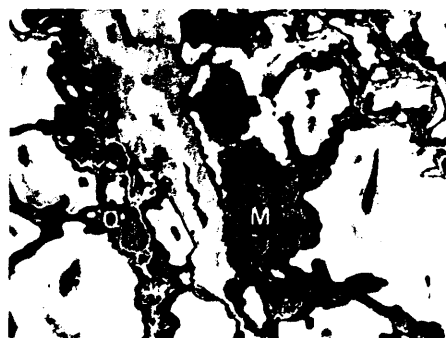
(K)

f10 μm 

(Fe)

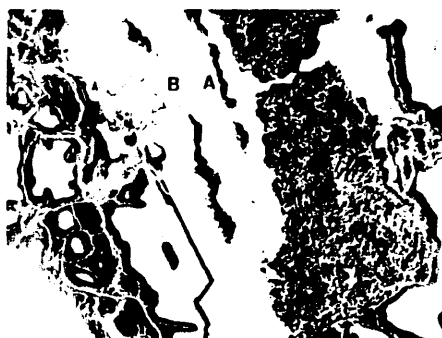
g10 μm

FIG. 107



a

50 μ m



b

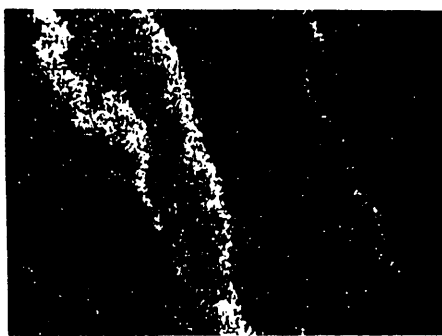
20 μ m



(Si)

c

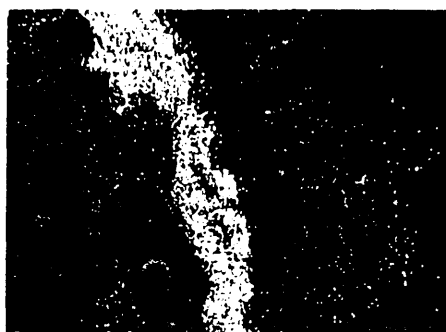
20 μ m



(Fe)

d

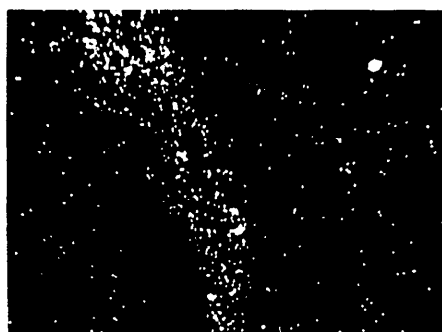
20 μ m



(Mn)

e

20 μ m

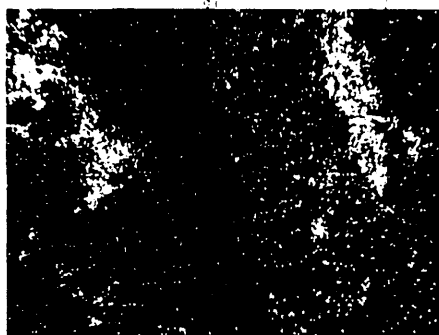


(Ba)

f

20 μ m

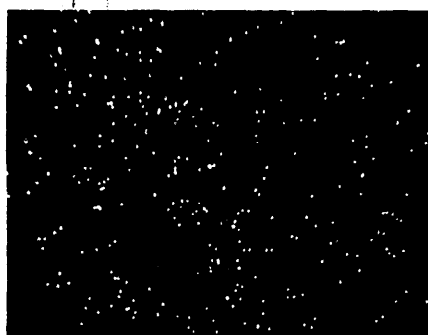
384



(Al)

g

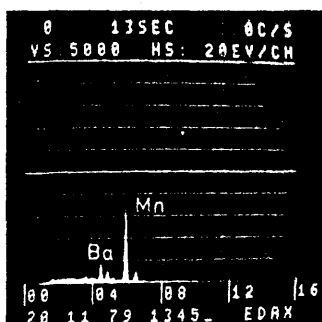
20 μ m



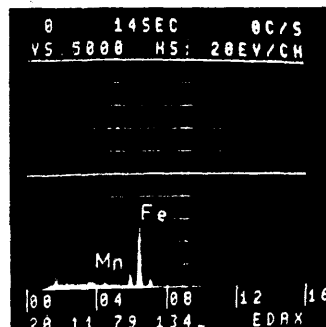
(Ca)

h

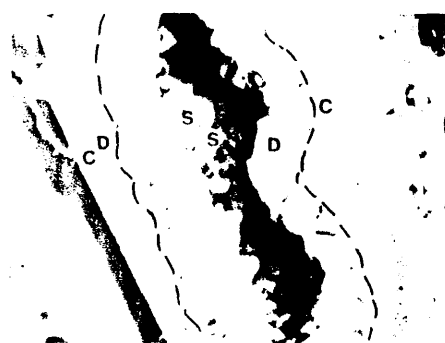
20 μ m



i



j



k

5 μ m

FIG. 108

385



FIG. 109

386



a

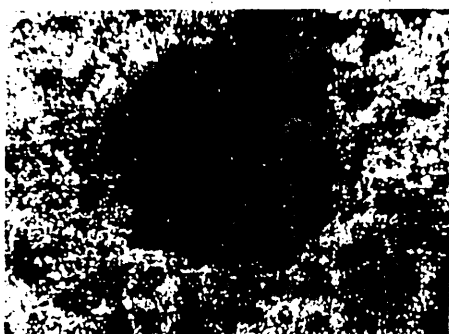
100 μ m



b

100 μ m

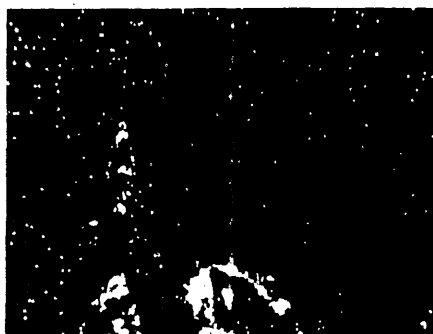
(Si)



(Fe)

c

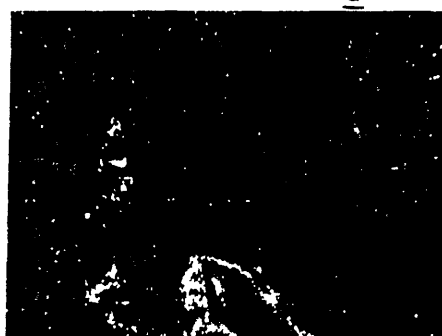
100 μ m



(S)

d

100 μ m



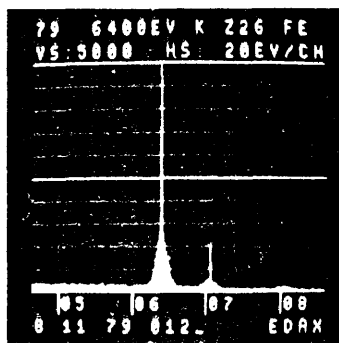
(Hg)

e

100 μ m

FIG. _110

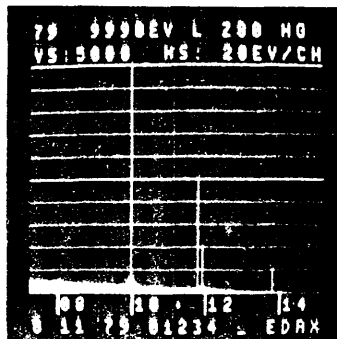
387



f



g



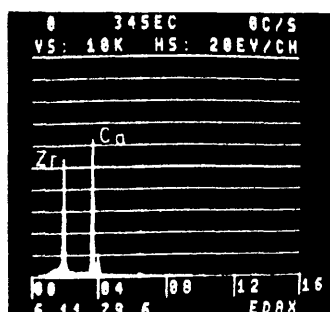
h

388

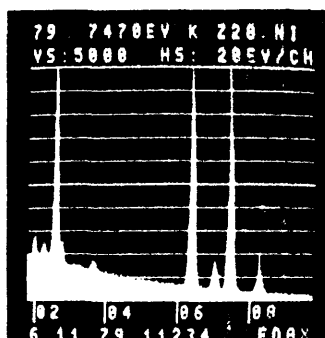


a

10 μ m

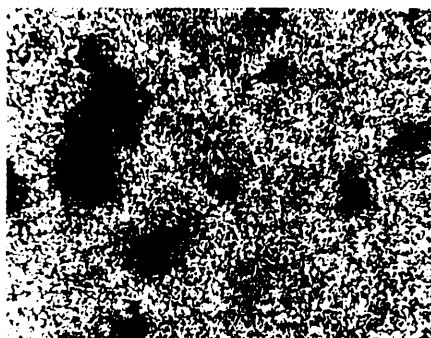


b



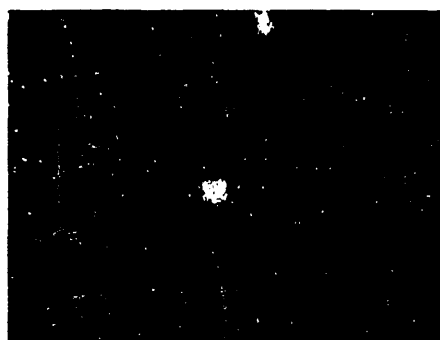
c

(Fe)



d

10 μ m

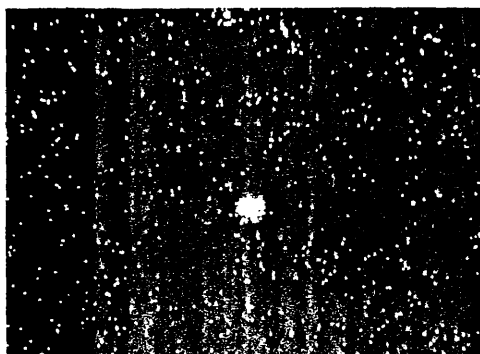


(Ca)

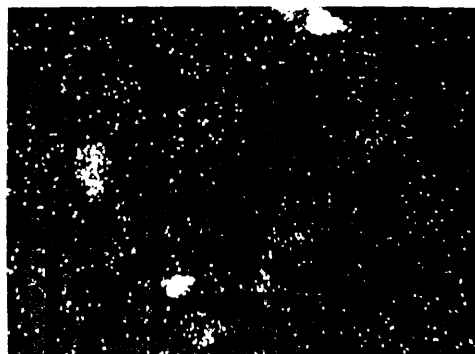
e

10 μ m

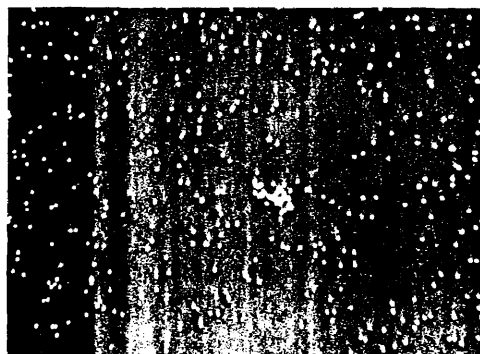
FIG. 111



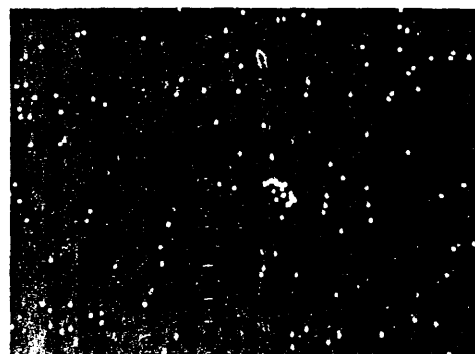
(Zr) f 10 μm



(Si) g 10 μm



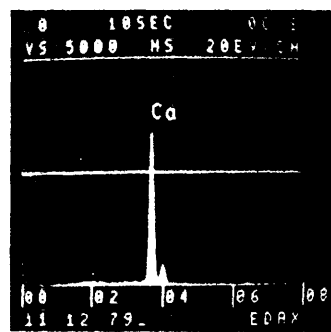
(Cl) h 10 μm



(Ni) i 100 μm

FIG. 111

390



b

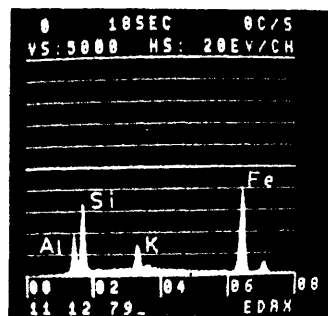
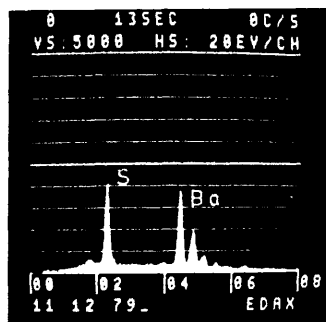


FIG. 112



a

10 μ m



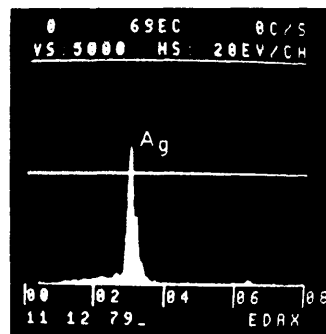
b

FIG. 113



a

10 μ m



b

FIG. 114

392



a

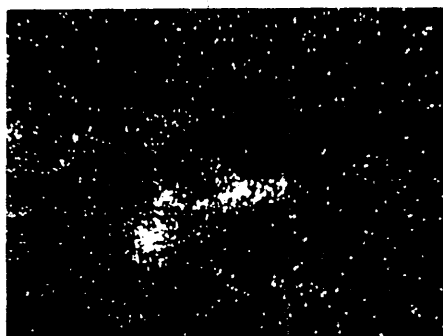
100 μm

(Si)



b

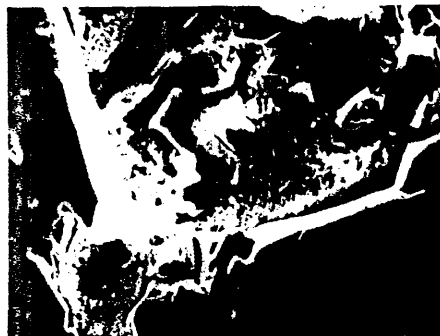
100 μm



(Hg)

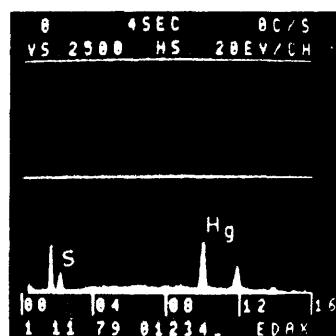
c

100 μm



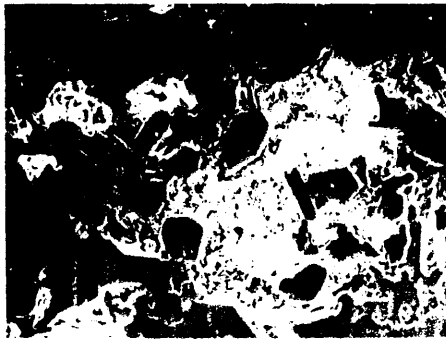
d

50 μm



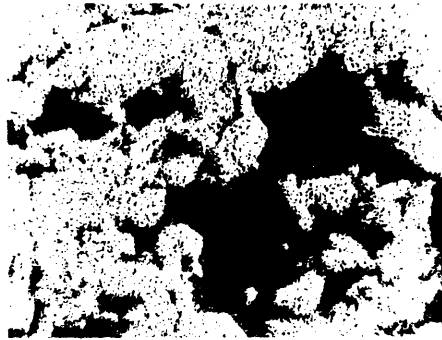
e
FIG. 115

393



a

20 μ m



b

20 μ m

(Si)



(S)

c

20 μ m



d

20 μ m

(Hg)

FIG. 116

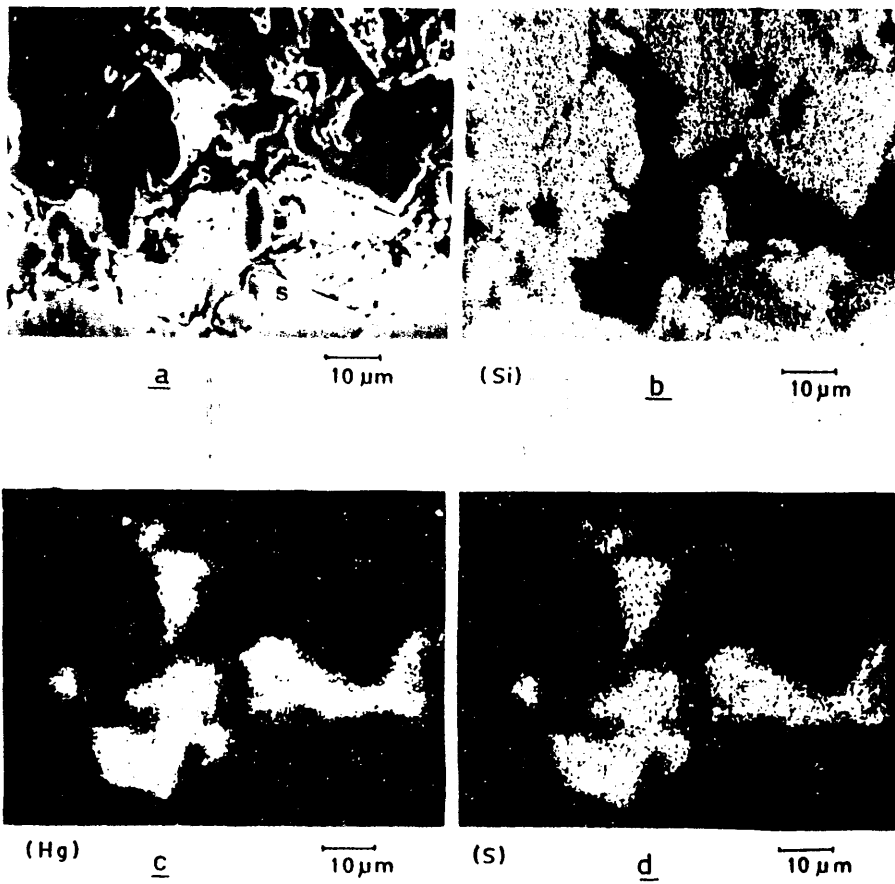
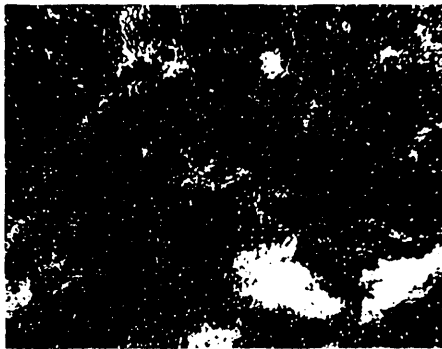


FIG. 117

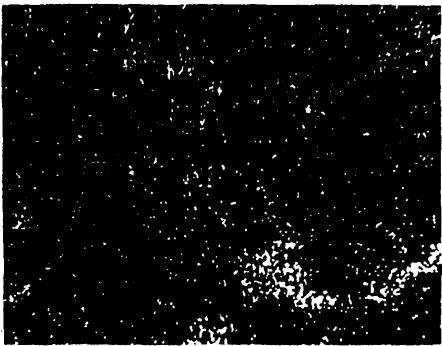
395



(Al)

e

10 μm



(K)

f

10 μm



(Fe)

g

10 μm

FIG. 117

396



a

100 μ m

(Fe)



b

100 μ m



(Hg)

c

100 μ m



(S)

d

100 μ m



e

50 μ m

FIG. 118

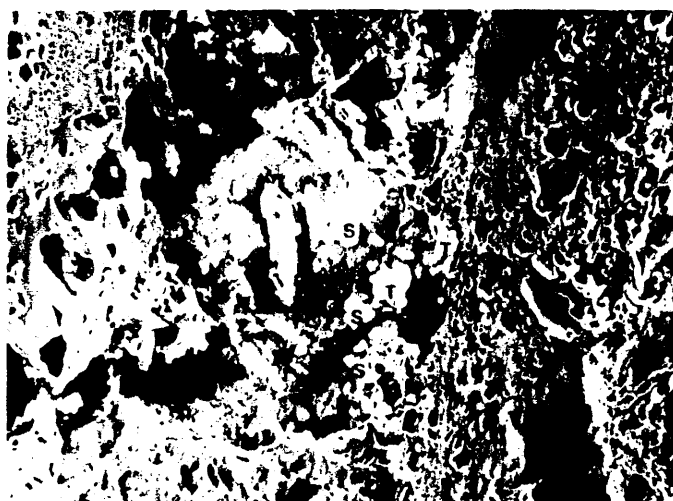
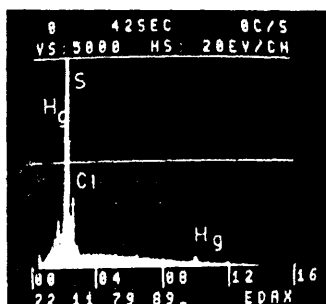
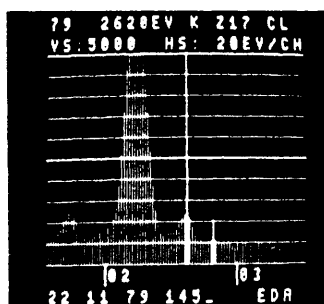
a100 μm bc

FIG. 119

398



FIG. 119 d

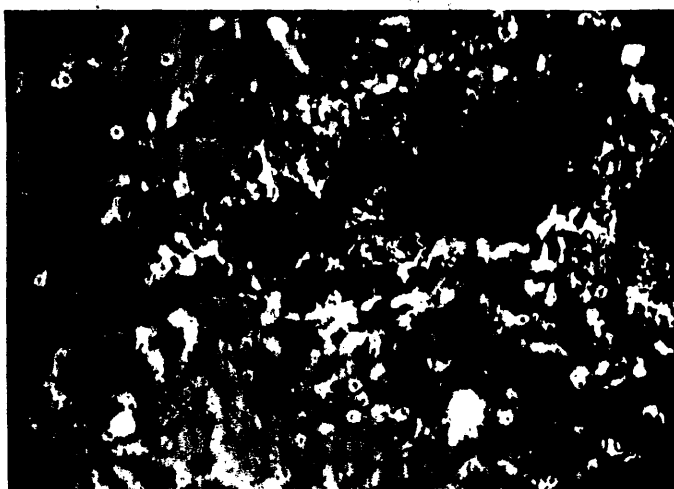


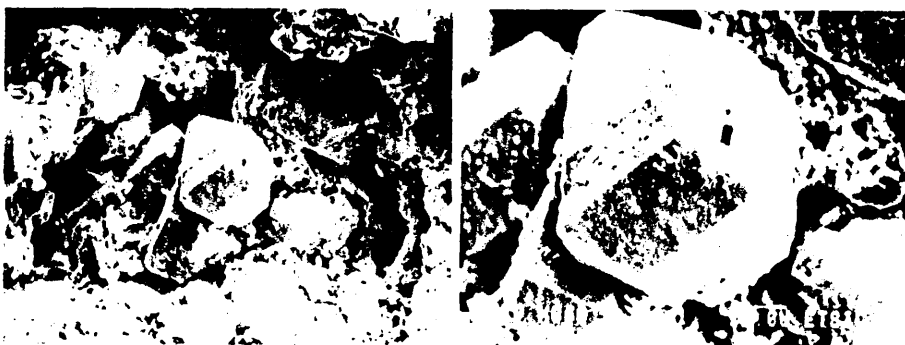
FIG. 120



a

FIG. 121

b



a

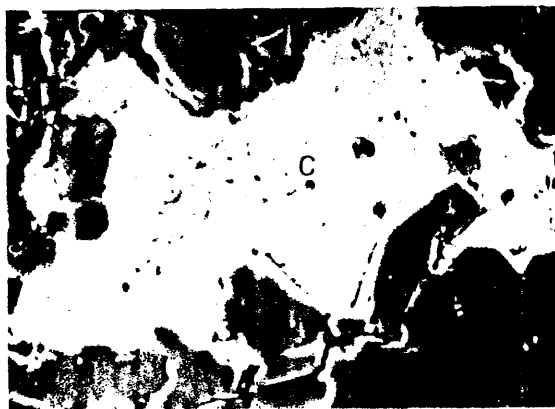
FIG. 122

b



FIG. 123

400



a

10 μ m

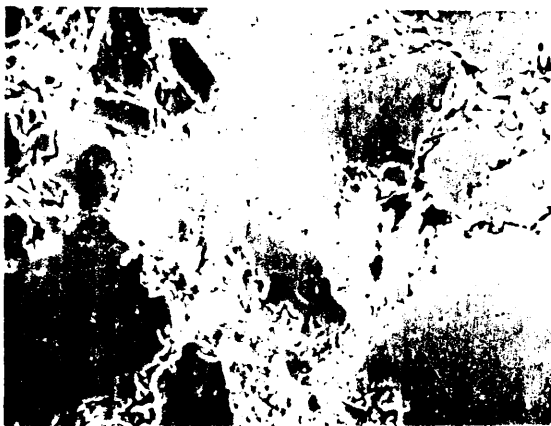


b

10 μ m

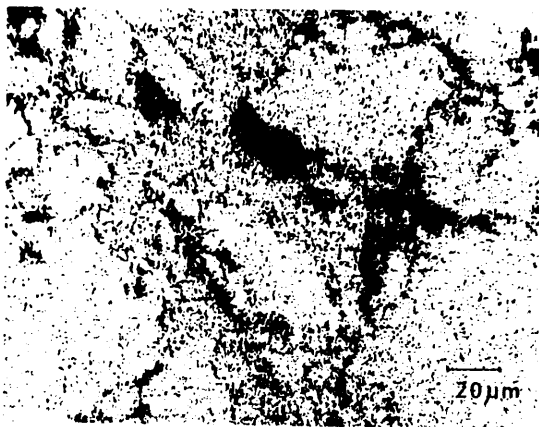
FIG. 124

401



a

20 μm



b

20 μm

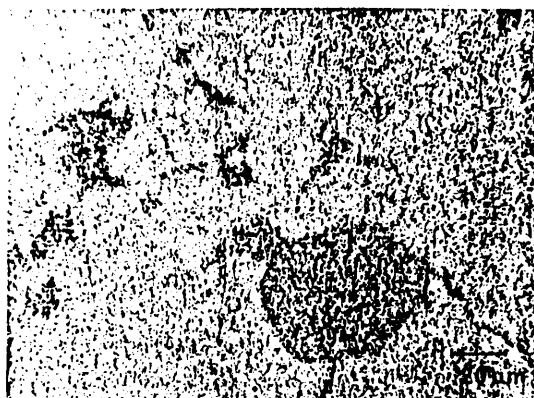
FIG. 125

402



a

20 μm



b

FIG. 126

403



a

50 μm



b

FIG. 127

404

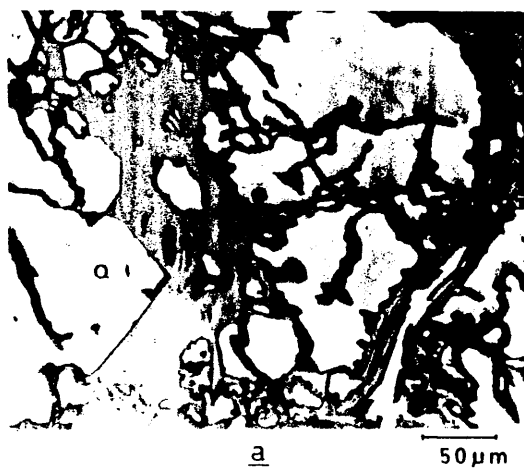
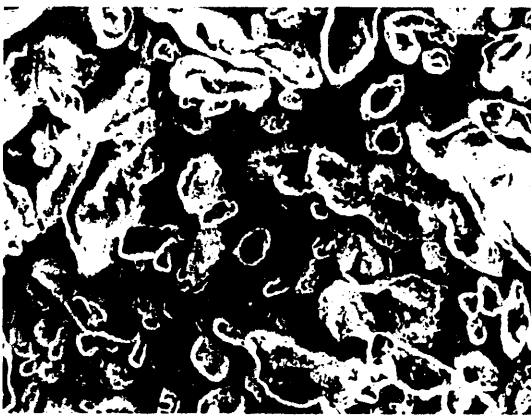


FIG. 128

405



a

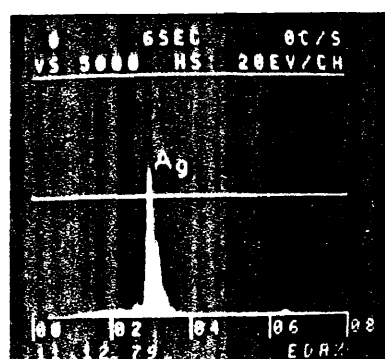
10 μ m



b

FIG. _129

406



C

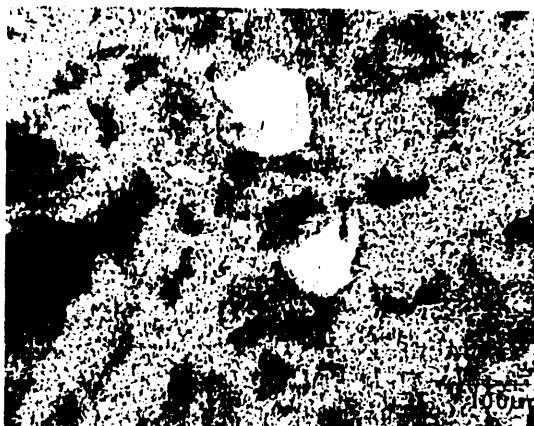
FIG. 129

407



a

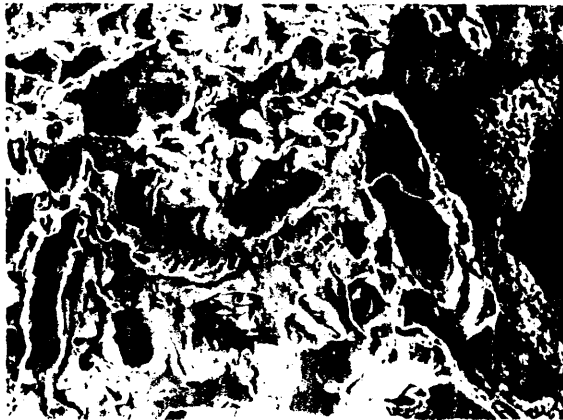
100 μ m



b

FIG. _130

408



a

100 μm



b

FIG. 131

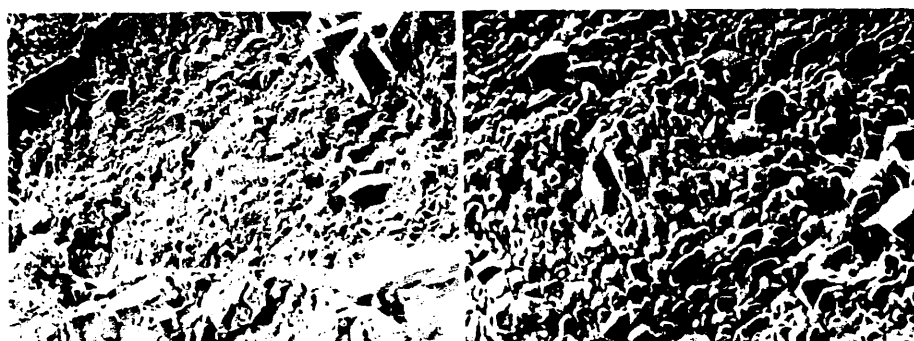


FIG. 132 a $50\ \mu\text{m}$

FIG. 132 b $20\ \mu\text{m}$

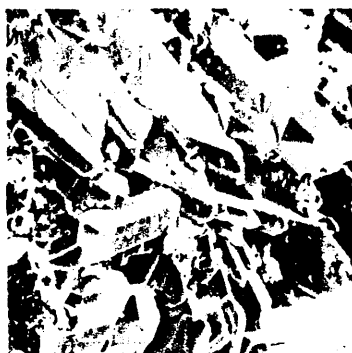


FIG. 133 $25\ \mu\text{m}$



FIG. 134 $25\ \mu\text{m}$



FIG. 135 $25\ \mu\text{m}$



FIG. 136 $5\ \mu\text{m}$



FIG. _137

10 μ m

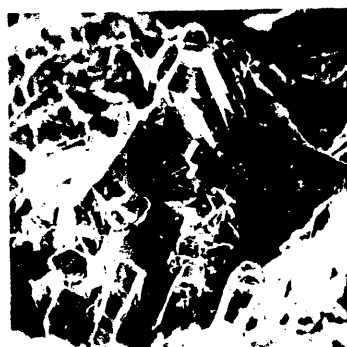


FIG. _138

25 μ m



FIG. _139

20 μ m



FIG. _141

5 μ m



FIG. _140 a

100 μ m



FIG. _140 b

10 μ m



FIG. 142 $25\ \mu\text{m}$



FIG. 143 $50\ \mu\text{m}$



FIG. 144 $25\ \mu\text{m}$

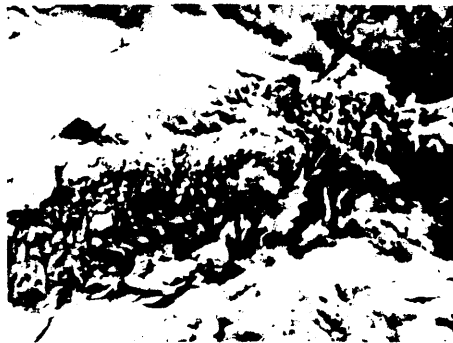


FIG. 145 a $100\ \mu\text{m}$

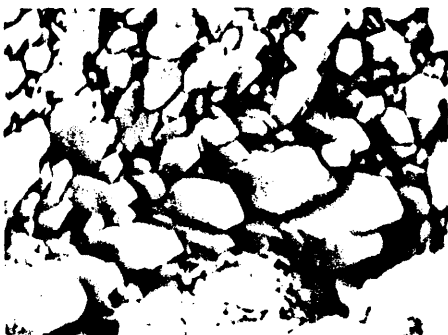


FIG. 145 b $5\ \mu\text{m}$



FIG. 145 c $5\ \mu\text{m}$

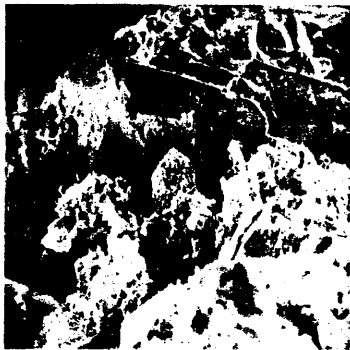


FIG. 146 a $100\mu\text{m}$

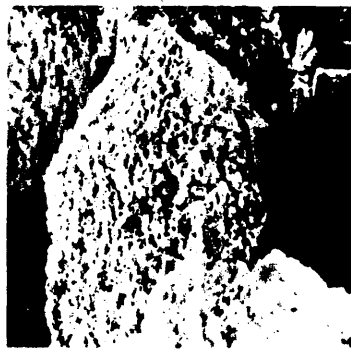


FIG. 146 b $10\mu\text{m}$



FIG. 146 c $10\mu\text{m}$



FIG. 146 d $10\mu\text{m}$



FIG. 147 a



FIG. 147 b $100\mu\text{m}$

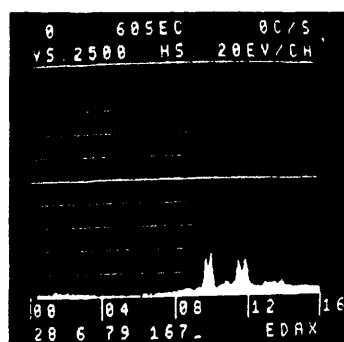
FIG. 148 a 50 μ mFIG. 148 b 10 μ m

FIG. 148 c

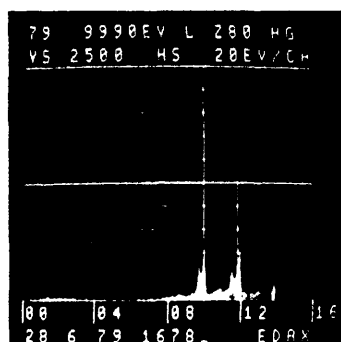
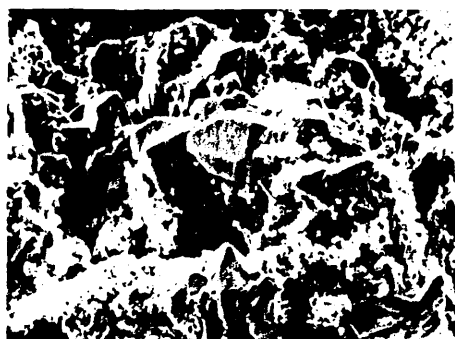
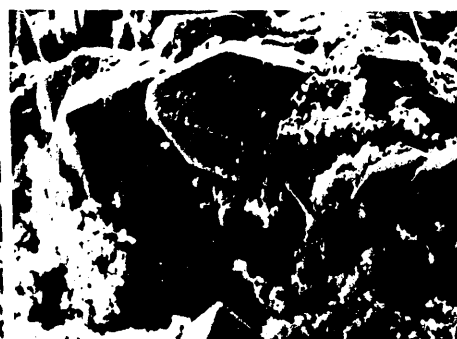


FIG. 148 d

FIG. 149 a 50 μ mFIG. 149 b 20 μ m

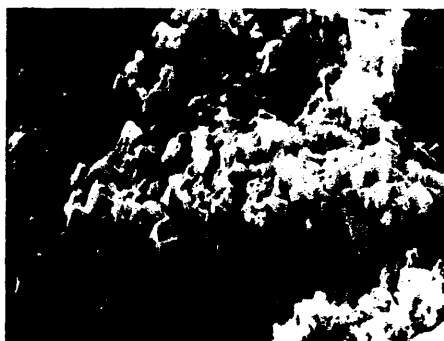


FIG. _149 c

10 μ m



FIG. _150 a

100 μ m



FIG. _150 b

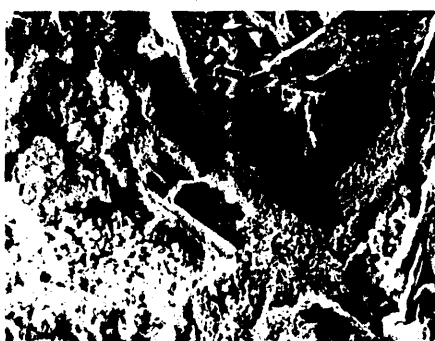


FIG. _151 a

100 μ m



FIG. _151 b

50 μ m



FIG. _151 c

10 μ m

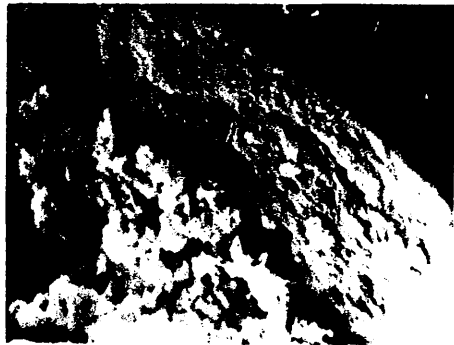


FIG. 151 d

10 μ m



FIG. 152 a

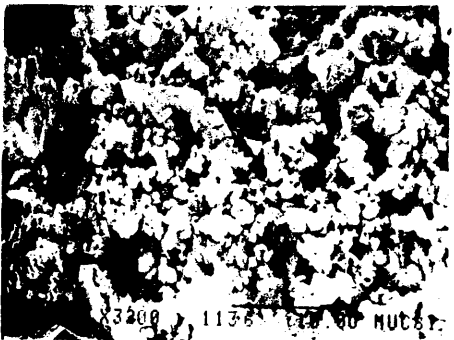


FIG. 152 b

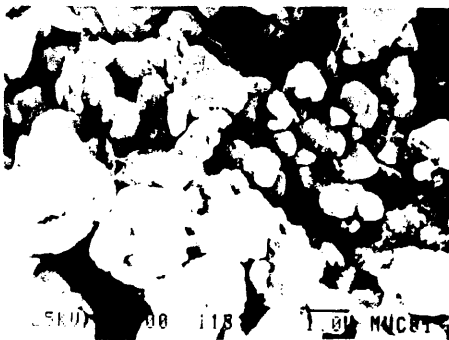


FIG. 152 c

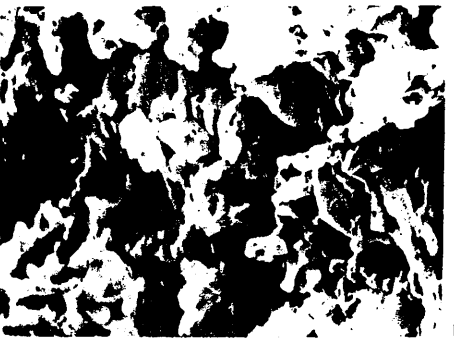


FIG. 153 a

5 μ m

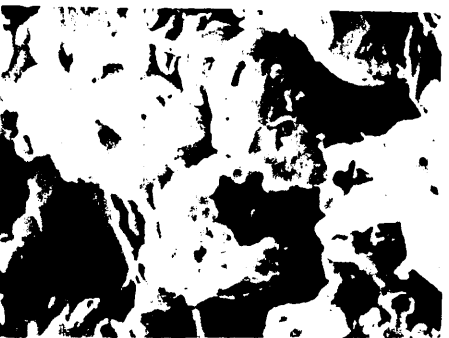


FIG. 153 b

1 μ m

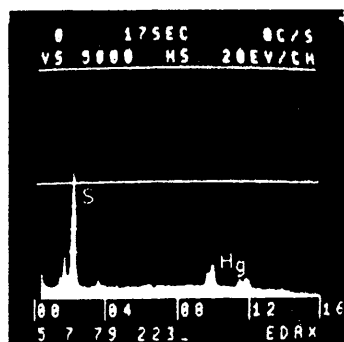


FIG. 153 c

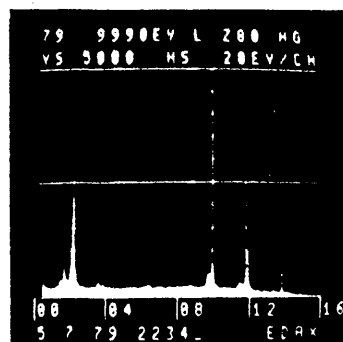


FIG. 153 d

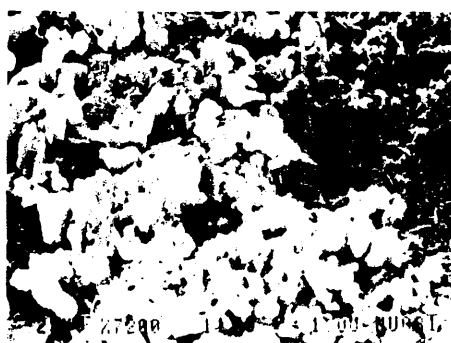


FIG. 154 a



FIG. 154 b

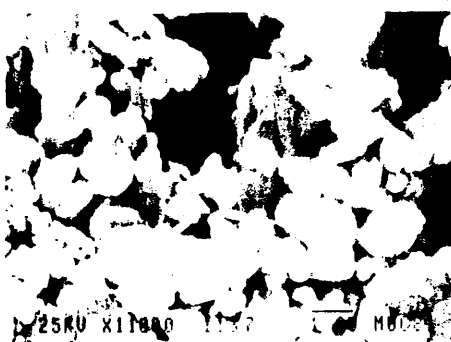


FIG. 154 c



FIG. 154 d

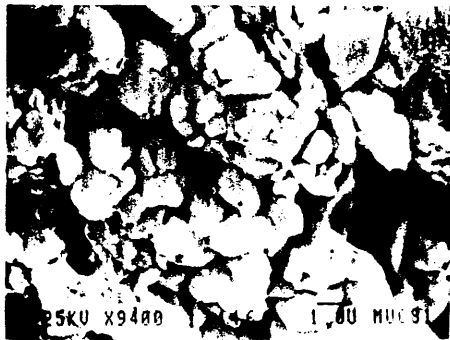


FIG. _154_e

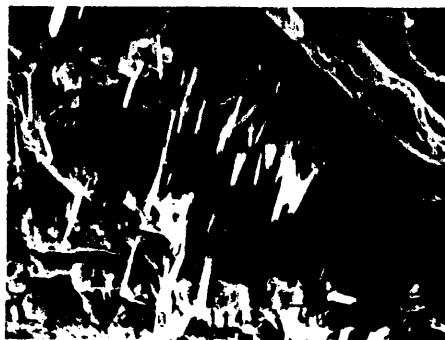


FIG. _155_a



FIG. _155_b

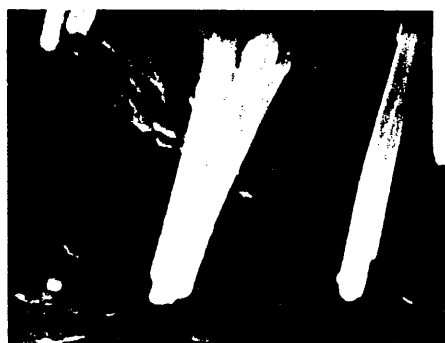


FIG. _155_c

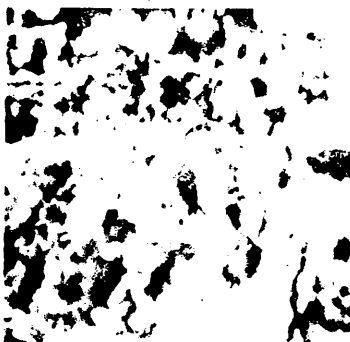


FIG. _156



FIG. _157_a



FIG. _157 b

5 μm

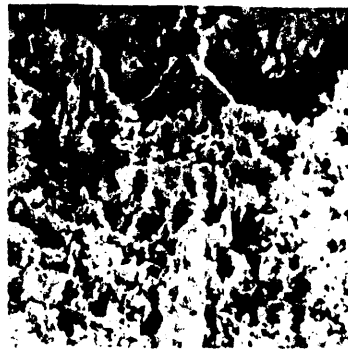


FIG. _158

10 μm



FIG. _159

5 μm

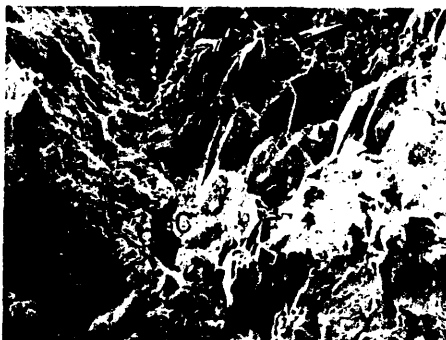


FIG. _160

100 μm

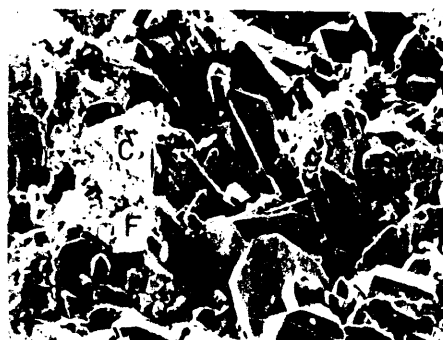


FIG. _161 a

100 μm



FIG. 161 b

50 μ m

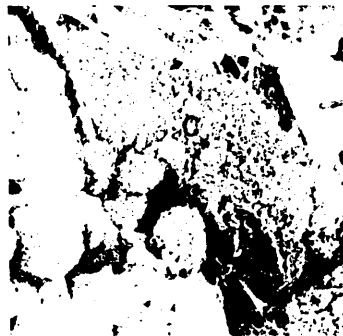


FIG. 162 a

100 μ m



FIG. 162 b

10 μ m

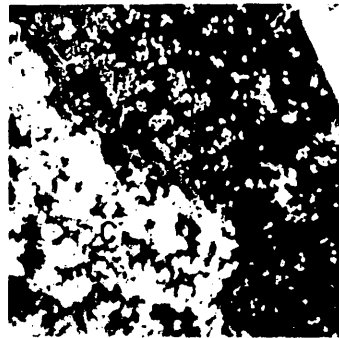


FIG. 162 c

5 μ m



FIG. 163 a 50 μ m



FIG. 163 b 20 μ m



FIG. 164 a 20 μ m



FIG. 164 b 10 μ m



FIG. 164 c 5 μ m

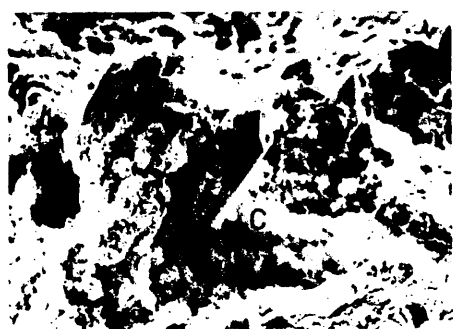


FIG. 165 a

20 μm

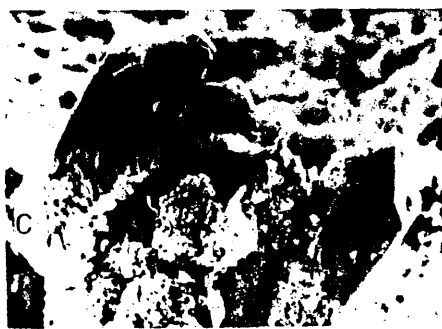


FIG. 165 b

10 μm



FIG. 165 c

10 μm



FIG. 165 d

10 μm



FIG. 166 a

50 μ m

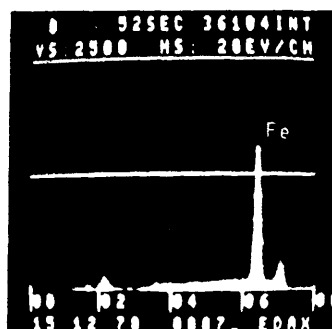


FIG. 166 b



(Si) FIG. 166 c

50 μ m



(Fe) FIG. 166 d

50 μ m

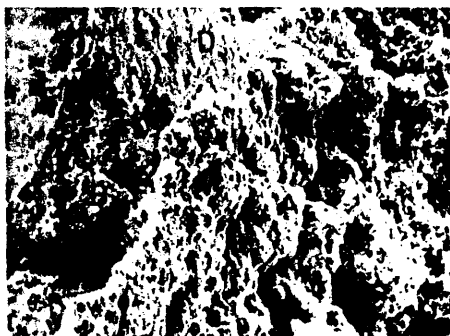


FIG. _167 a

100 μ m

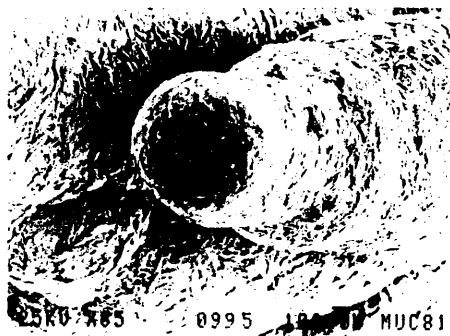


FIG. _167 b

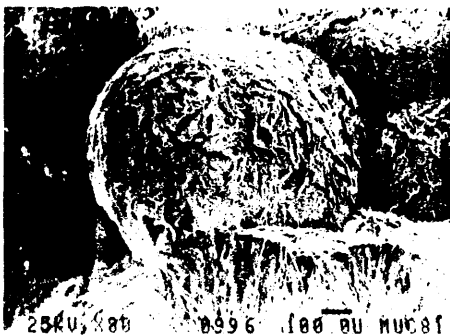


FIG. _167 c

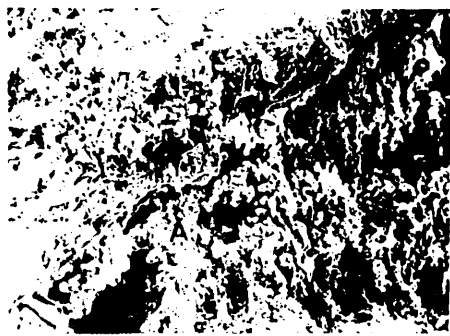


FIG. _168 a

50 μ m

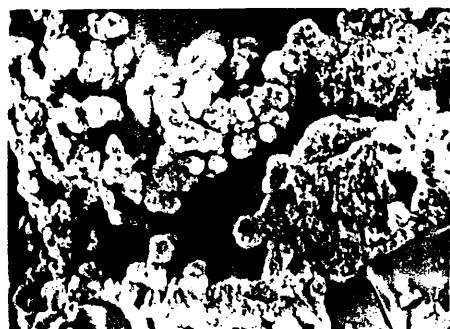


FIG. _168 b

10 μ m

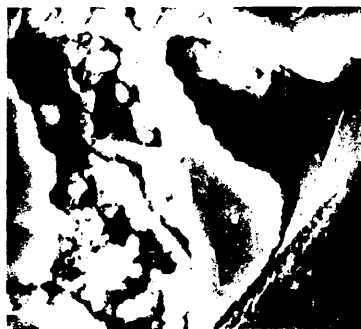


FIG. _169

5 μ m



FIG. _170

20 μm



FIG. _171 a

200 μm



FIG. _172 a

50 μm



FIG. _171 b

100 μm



(Fe) FIG. _172 b

50 μm



FIG. _173

20 μm



FIG. _174 10 μm



FIG. _175 10 μm



FIG. _176 a 20 μm



FIG. _176 b 10 μm



FIG. 177a

200 μm



FIG. 177b

100 μm



FIG. 177d

10 μm



50 μm

FIG. 177c



FIG. _178 a 10 μ m



FIG. _178 b 10 μ m



FIG. _178 c 10 μ m



FIG. _179 20 μ m

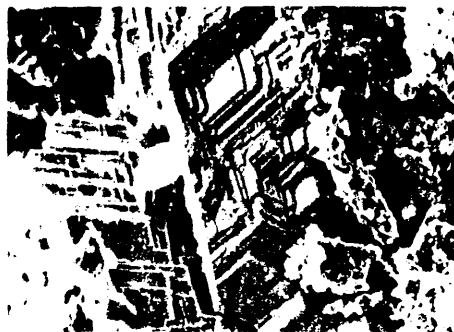


FIG. _180 20 μ m



FIG. _181 20 μ m



FIG. _182_a

10 μ m



FIG. _182_b

10 μ m

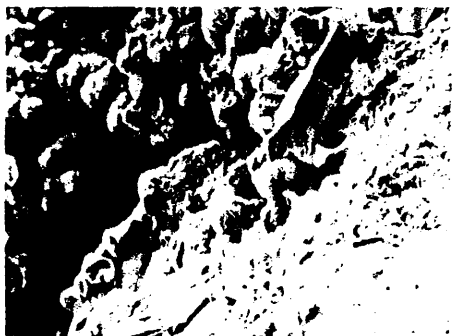


FIG. _183_a

20 μ m



FIG. _183_b

10 μ m

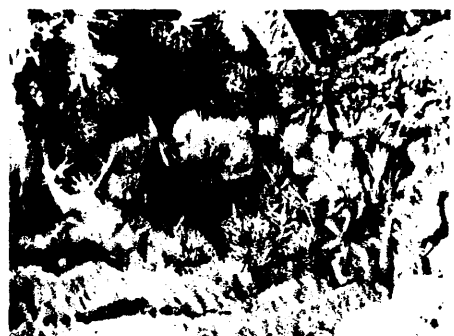


FIG. _184_a

10 μ m



FIG. _184_b

1 μ m



FIG. _185 a 20 μm



FIG. _185 b 10 μm



FIG. _185 c 1 μm



FIG. _186 a 10 μm

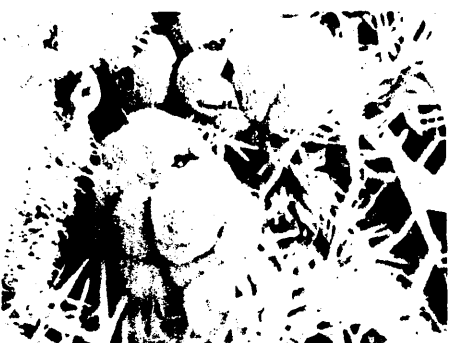


FIG. _186 b 5 μm



FIG. _187 a 50 μm



FIG. _187 b 10 μm



FIG. _187 c 10 μm



FIG. _188 a 100 μm



FIG. _188 b 50 μm



FIG. _188 c 10 μm

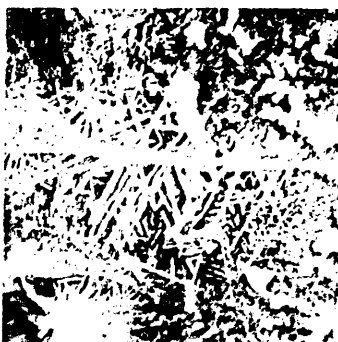


FIG. _188 d 1 μm

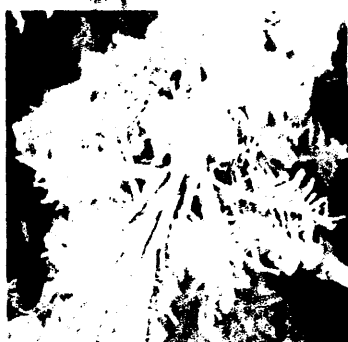


FIG. _189 a 1 μm



FIG. _189 b 1 μm

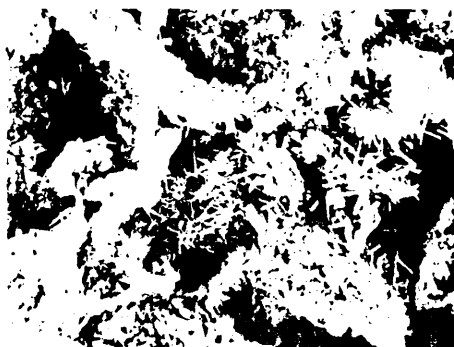


FIG. _190 a 10 μm



FIG. _190 b 1 μm



FIG. _190 c



FIG. _190 d

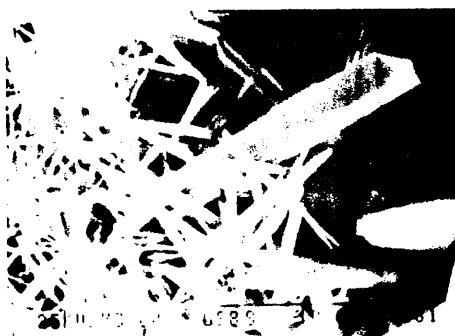


FIG. 190e

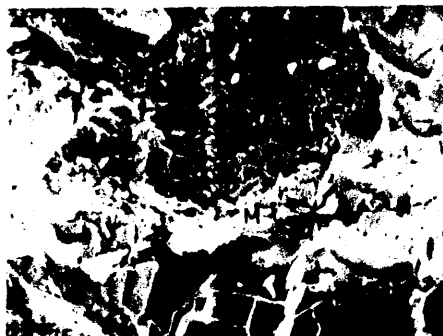


FIG. 191a 20 μ m



FIG. 191b 10 μ m

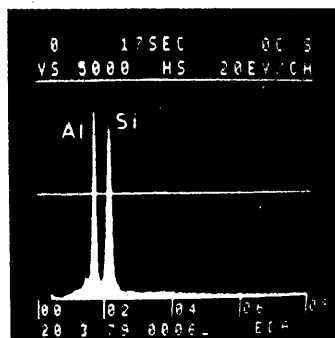


FIG. 191c



FIG. 192a 10 μ m

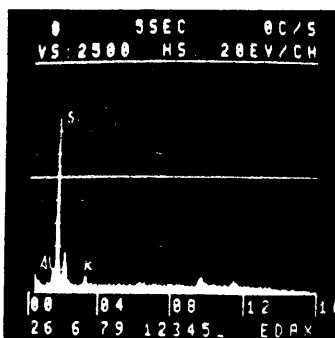


FIG. 192b



FIG. 193 a 50 μm

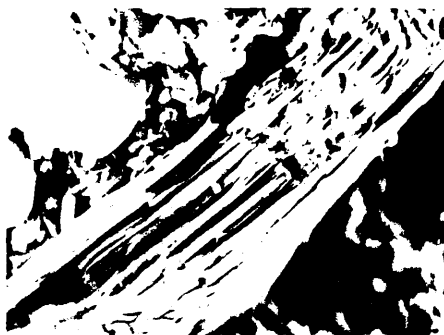


FIG. 193 b 10 μm



FIG. 194 a 10 μm



FIG. 194 b 5 μm

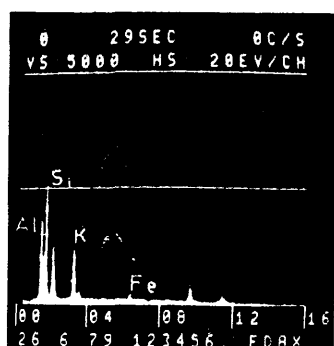


FIG. 194 c

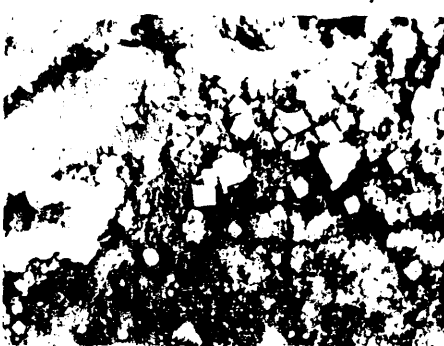


FIG. 195 a 20 μm

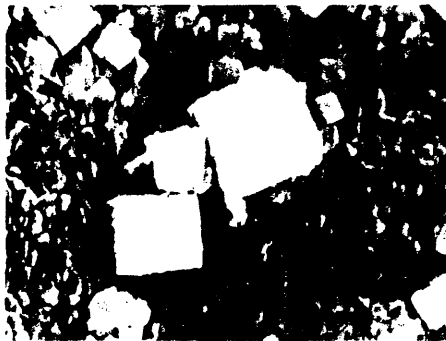


FIG. _195 b

5 μ m

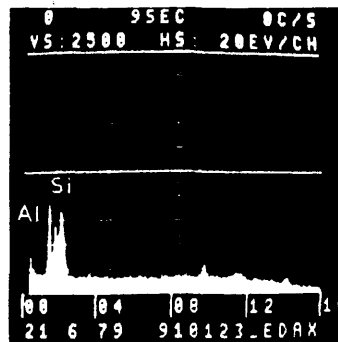


FIG. _195 c

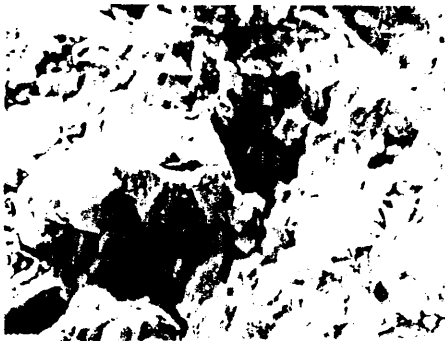


FIG. _196 a

10 μ m

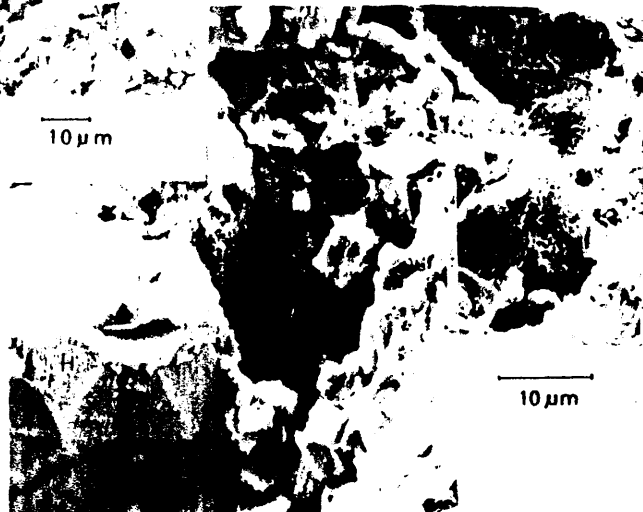


FIG. _196 b

10 μ m



FIG. 197 a 20 μ m

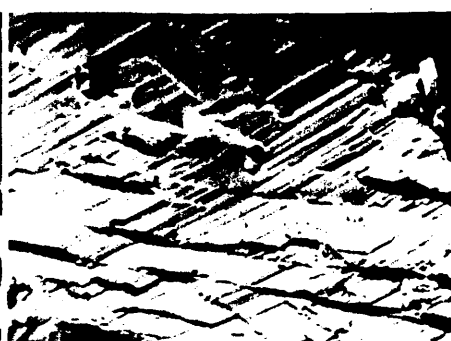


FIG. 197 b 5 μ m

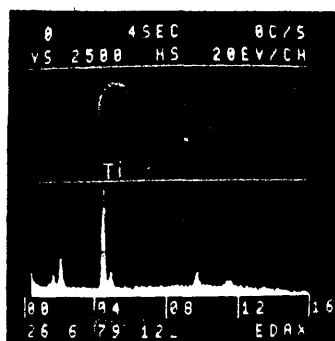


FIG. 197 c

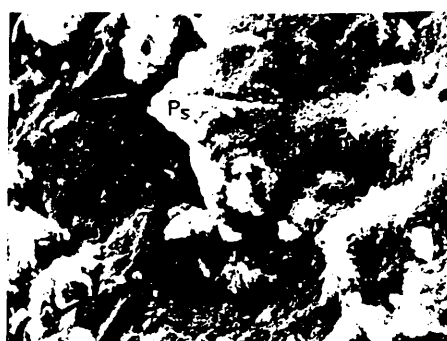


FIG. 198 a 10 μ m

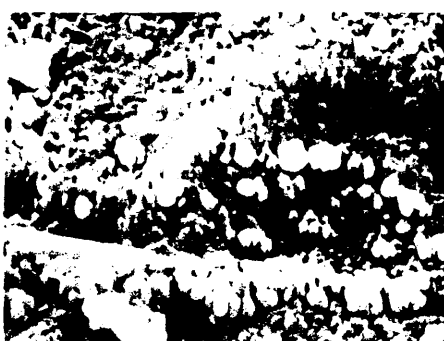


FIG. 198 b 5 μ m

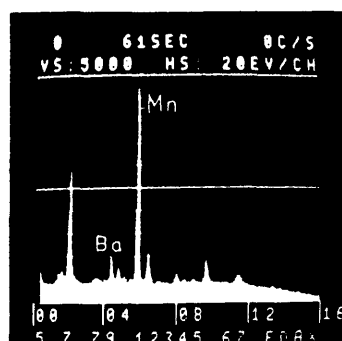


FIG. 198 c

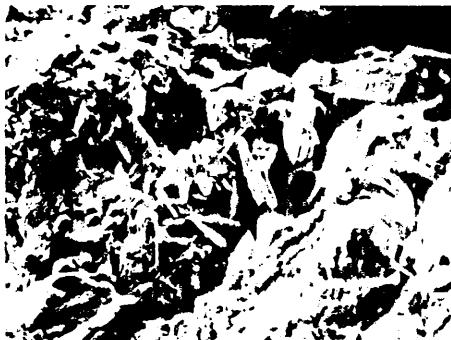


FIG. _199 a 50 μm



FIG. _199 b 20 μm

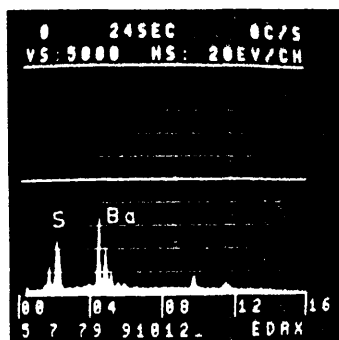


FIG. _199 c

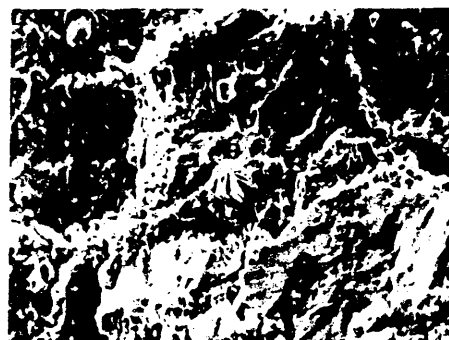


FIG. _200 a 100 μm



FIG. _200 b 10 μm

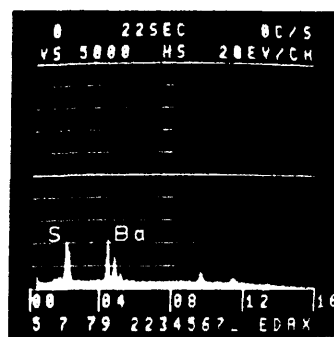


FIG. _200 c



FIG. _201 $10\mu\text{m}$



FIG. _202 a $50\mu\text{m}$

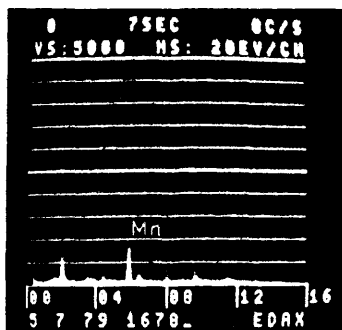


FIG. _202 b

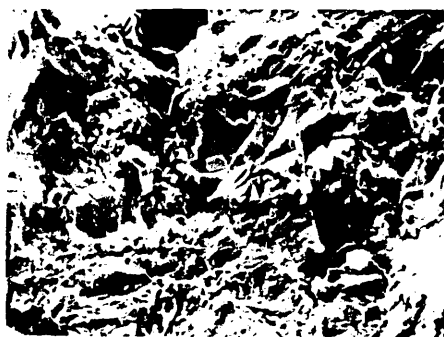


FIG. _203 a $100\mu\text{m}$

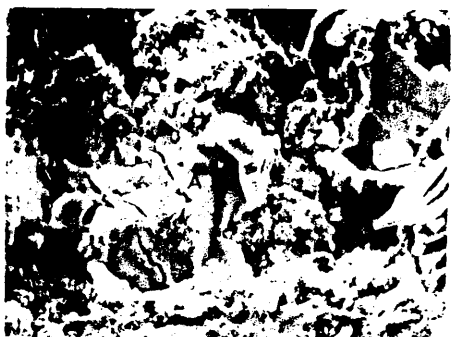


FIG. _203 b $50\mu\text{m}$



FIG. _203 c $10\mu\text{m}$

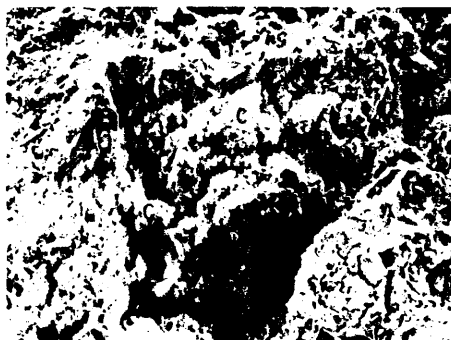


FIG. _204 a 200 μm

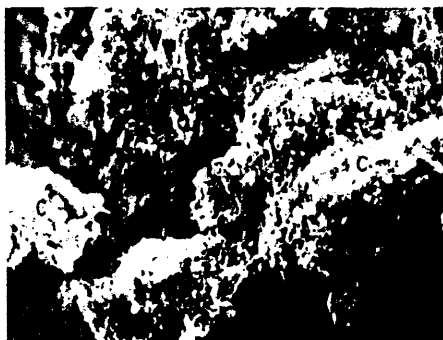


FIG. _204 b 50 μm



FIG. _205 a 100 μm

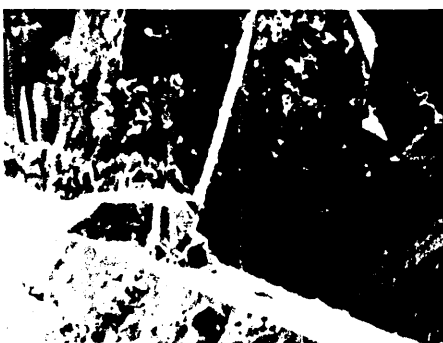


FIG. _205 b 50 μm



FIG. _206 50 μm



FIG. _207 a 100 μm

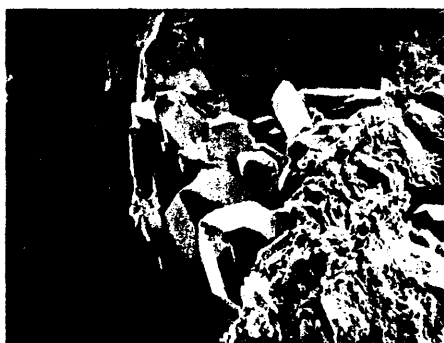


FIG. _207 b 100 μm



FIG. _208 a 100 μm



FIG. _208 b 100 μm

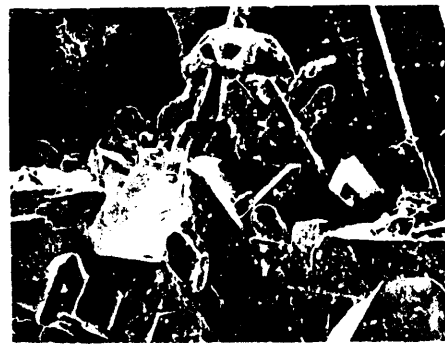


FIG. _209 a 50 μm



FIG. _209 b 100 μm



FIG. _209 c 10 μm

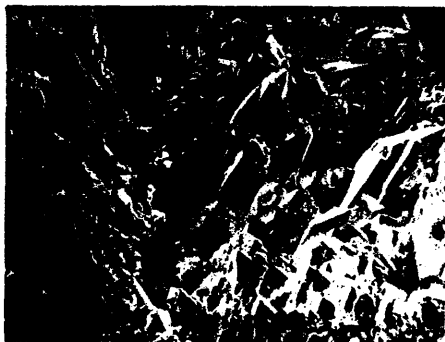


FIG. 210 a 100μm



FIG. 210 b 50μm



FIG. 210 c 50μm



FIG. 210 d 50μm

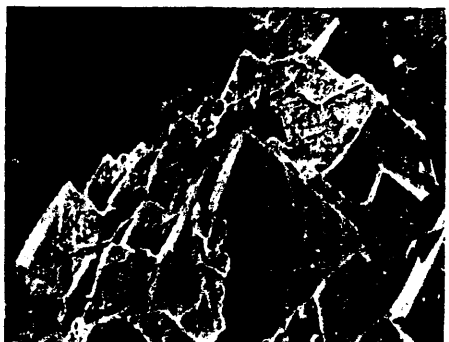


FIG. 210 e 10μm

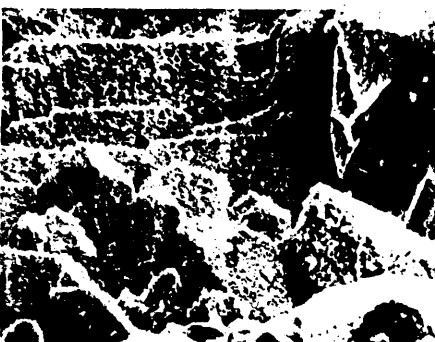


FIG. 210 f 10μm



FIG. 211 a 50 μ m



FIG. 211 b 20 μ m



FIG. 211 c 50 μ m



FIG. 211 d 10 μ m



FIG. 211 e 10 μ m



FIG. 212 a 200 μ m



FIG. _212 b

200 μ m



FIG. _213 a

50 μ m



FIG. _213 b

50 μ m



FIG. _213 c

10 μ m

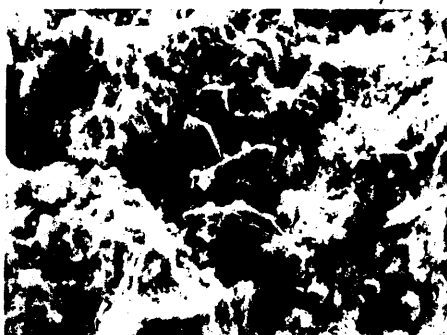


FIG. _214 a

50 μ m

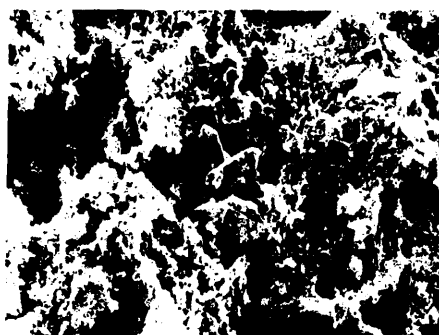


FIG. _214 b

50 μ m

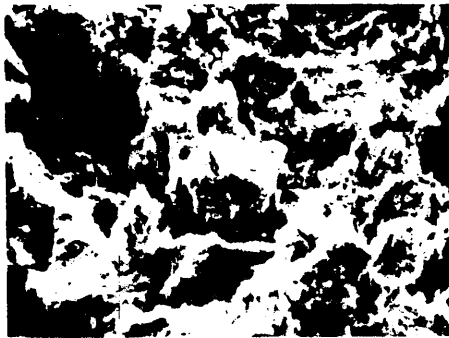


FIG. _215 a 50 μ m

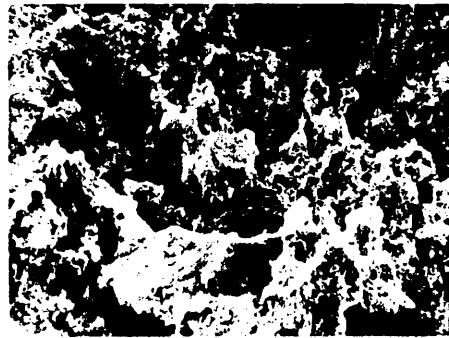


FIG. _215 b 50 μ m

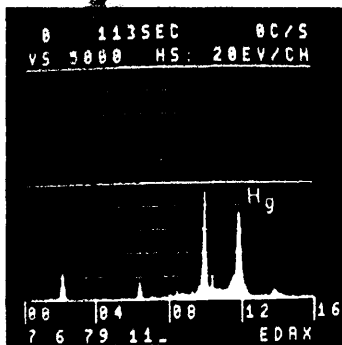


FIG. _216

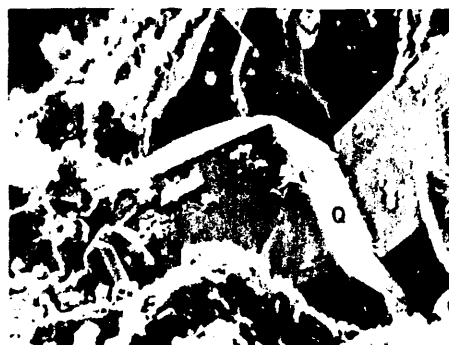


FIG. _217 a 50 μ m



FIG. _217 b 10 μ m

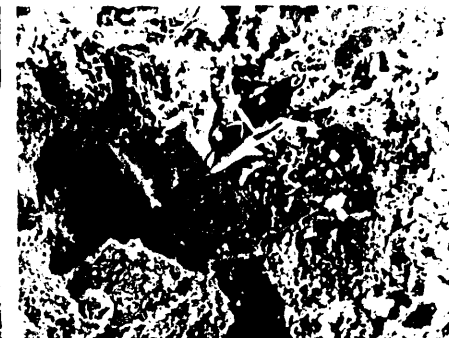


FIG. _218 a 100 μ m



FIG. 218 b 20 μm

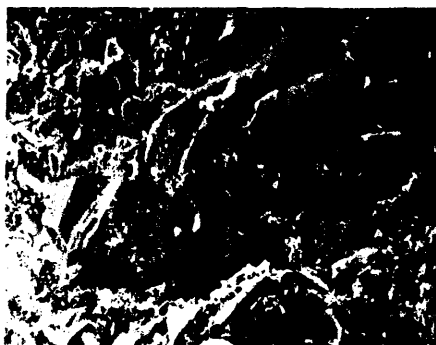


FIG. 219 a 10 μm



FIG. 219 b 5 μm



FIG. 220 a 100 μm



FIG. 220 b 5 μm

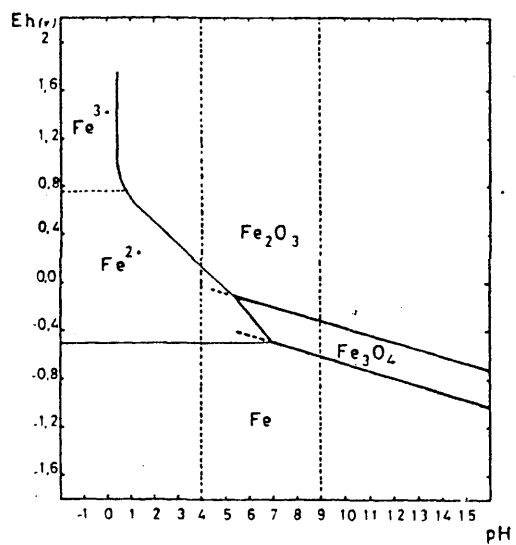
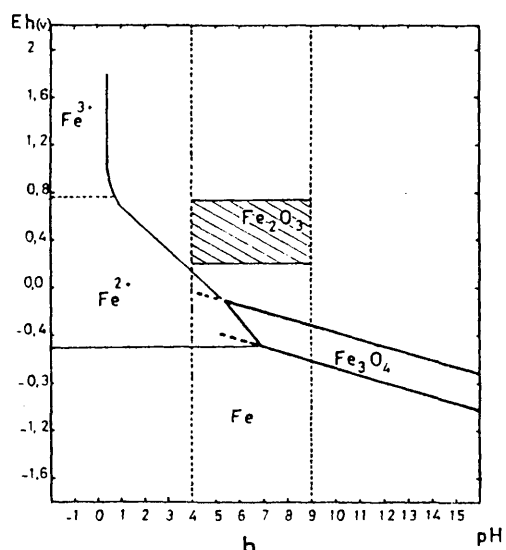
ab

FIG. 221

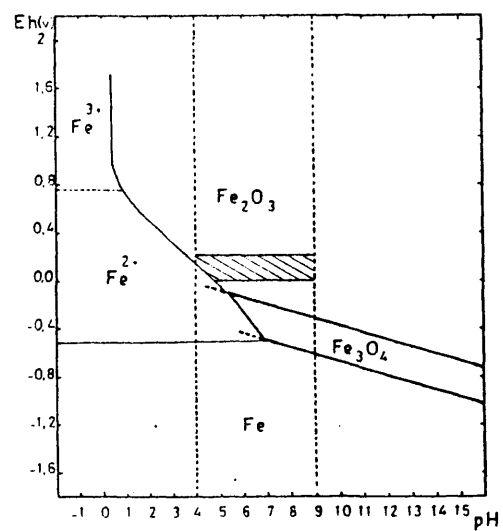
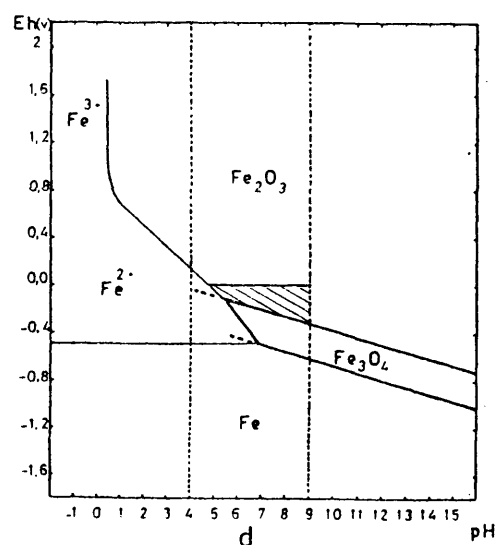
cd

FIG. 221

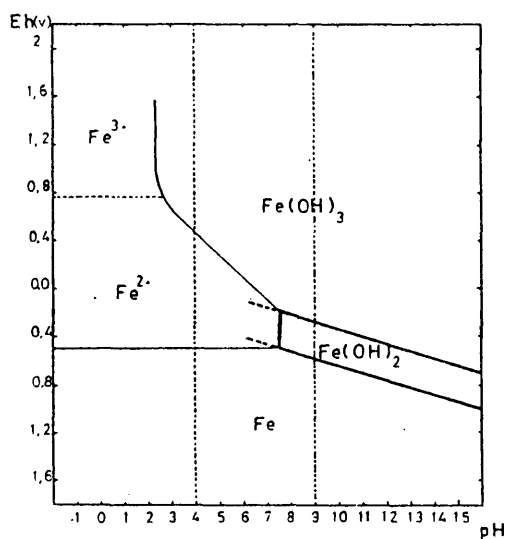
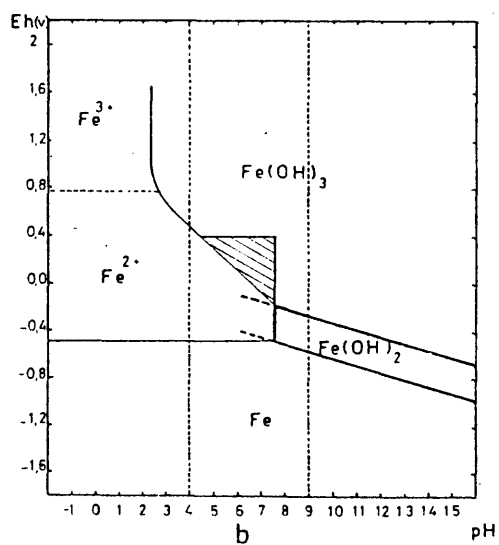
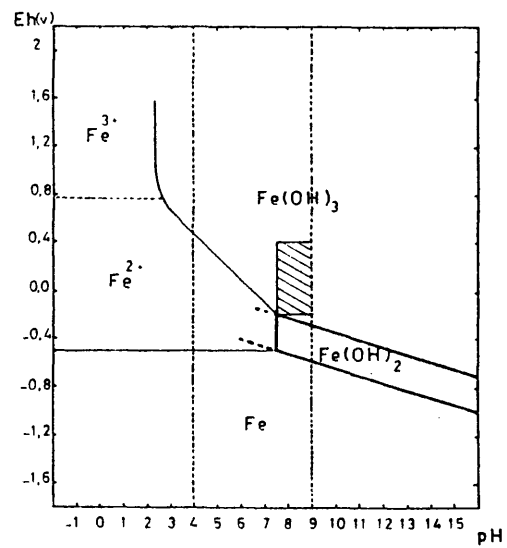
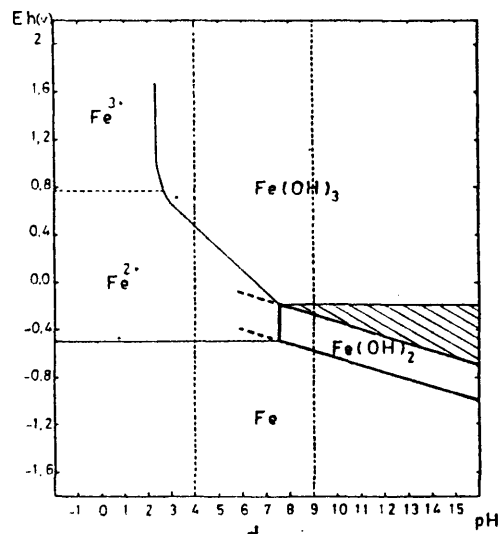
ab

FIG. 222



C



d

FIG. - 222

V = VOLTIMETRO
 A = AMPERIMETRO
 PC + CT = PROGRAMADOR CICLOTÉRMI-
 CO CONTR. TEMP. HORNO
 I.V. = VARIAC
 ST = SELECTOR SEÑAL TERMOPARES
 T₁, T₂, T₃ = TERMOPARES AMPOLLAS
 T_H = TERMOPAR CONTROL HORNO
 UF₁, UF₂ = UNIONES FRIAS
 R₁, R₂ = REGISTRADORES CICLOTÉRMI-
 CO Y TEMP. AMPOLLAS
 1, 2, 3 = AMPOLLAS CON MUESTRA
 4 = AMPOLLA CON SHg

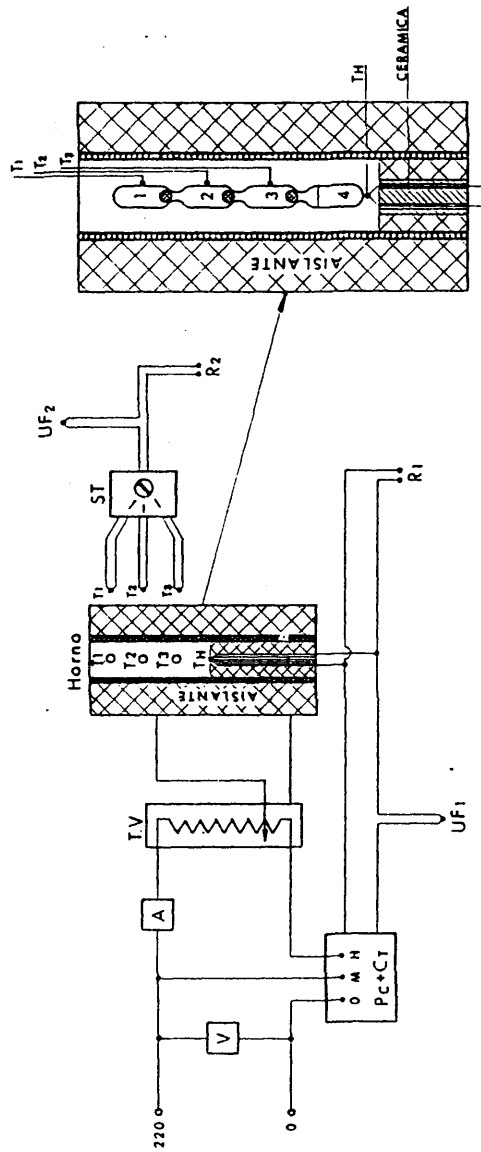
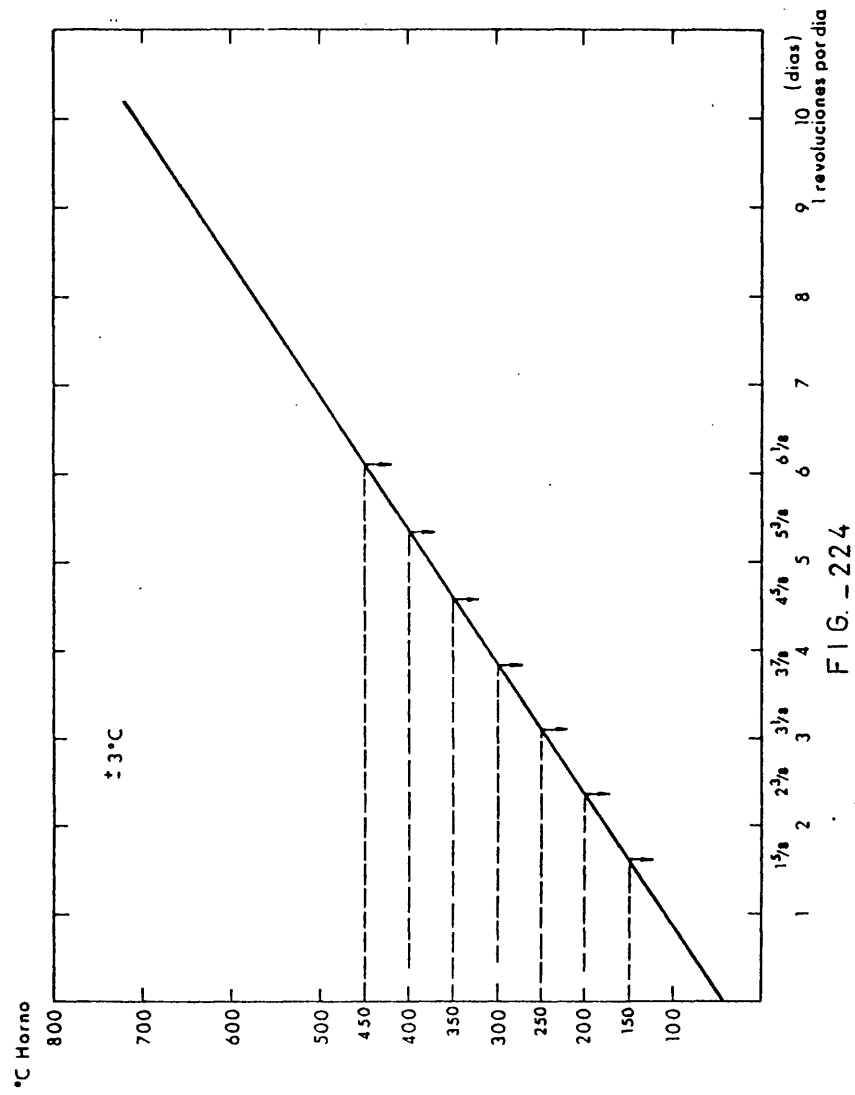


FIG. -223



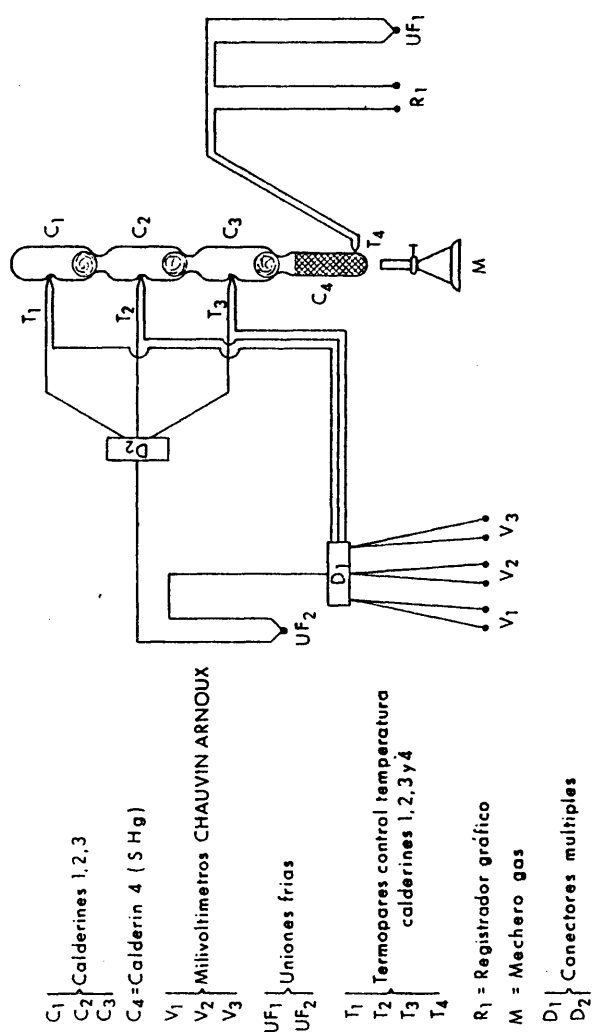
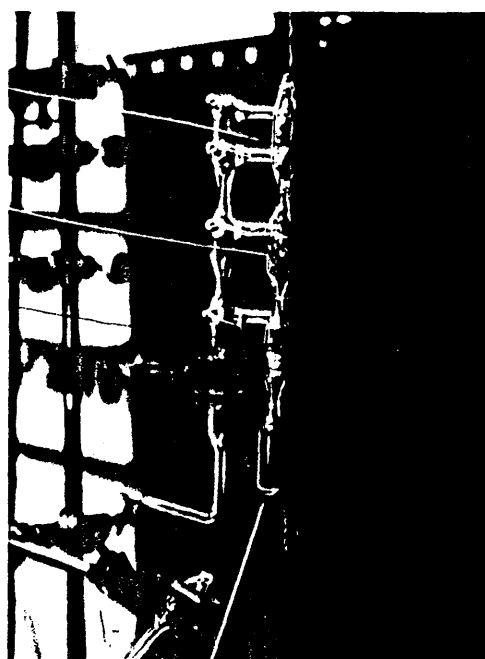


FIG. _225

452

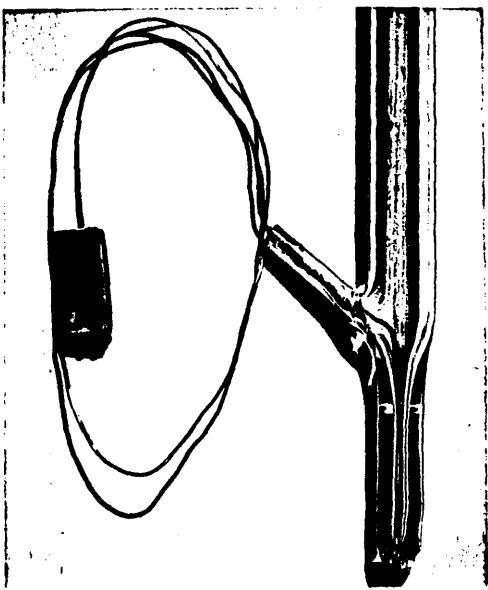


F I G. - 226 a



F I G. - 226 b

453



b

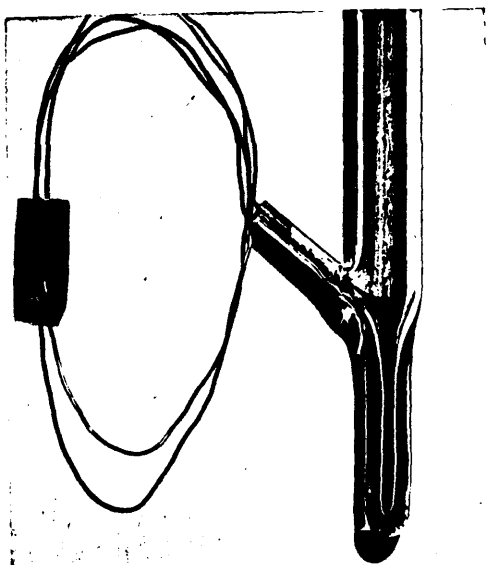


FIG. 227

a

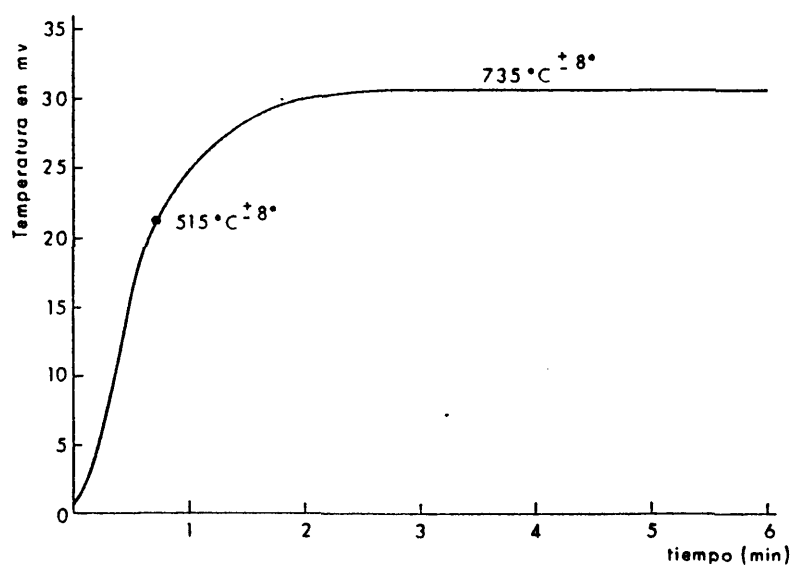
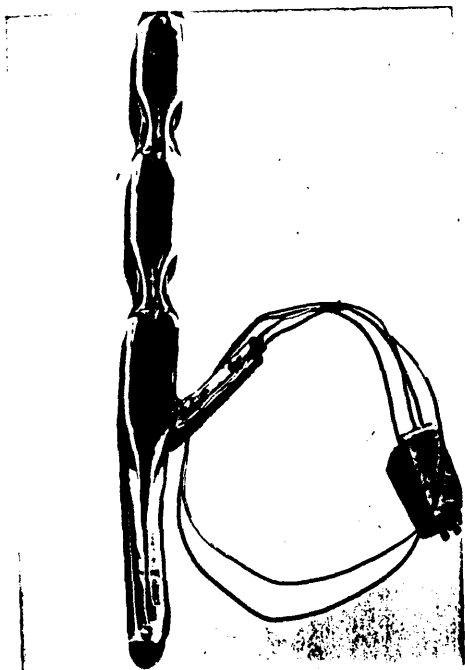


FIG. 228

455



F I G. 229



FIG. 230 a



FIG. 230 b

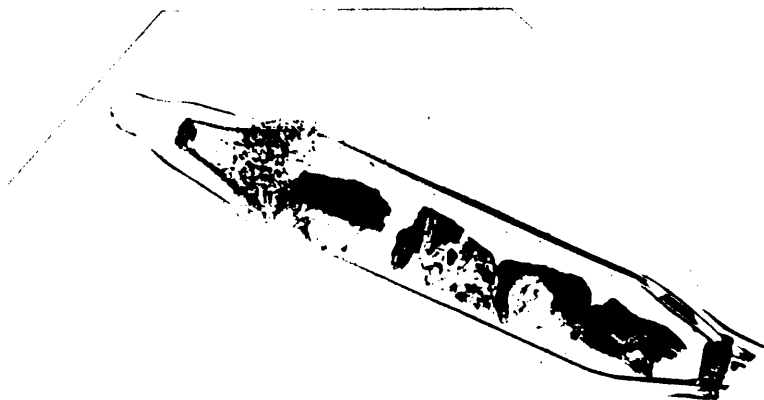


FIG. 230 c



FIG. 231 a

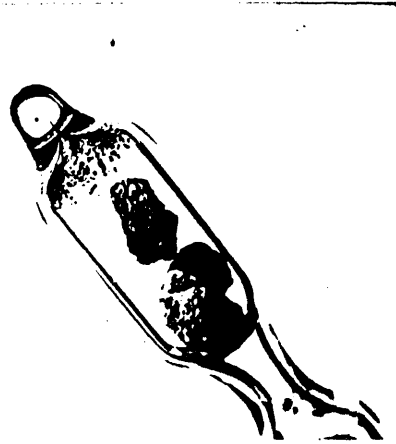


FIG. 231 b



FIG. 232 a

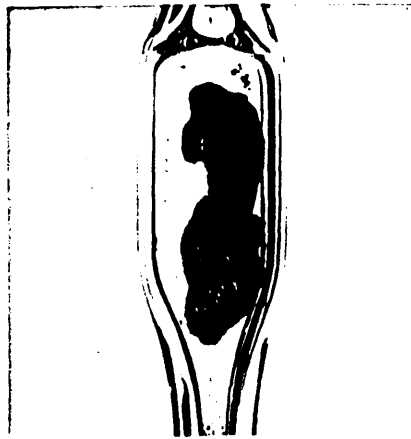


FIG. 232 b

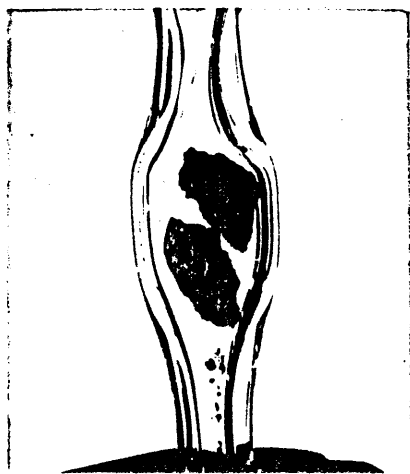


FIG. 233 a

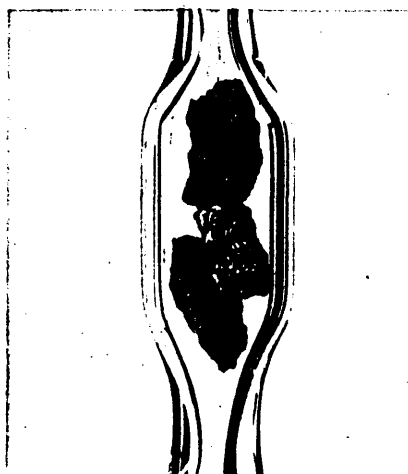


FIG. 233 b



FIG. 234 a



FIG. 234 b

459

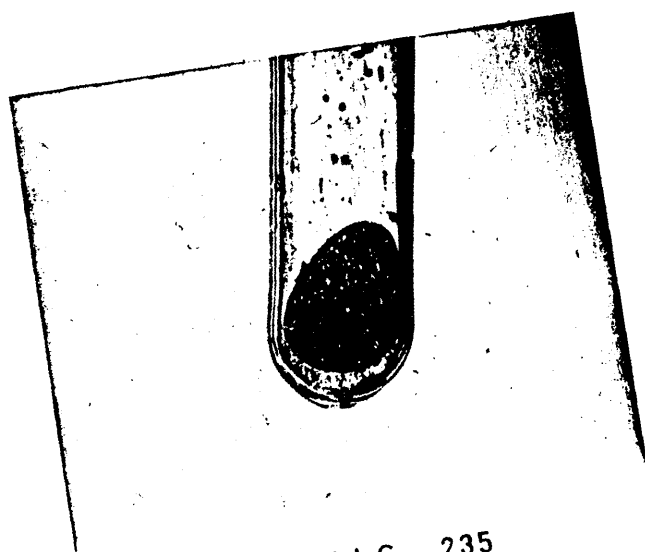


FIG. -235



FIG. _236



FIG. _237 a

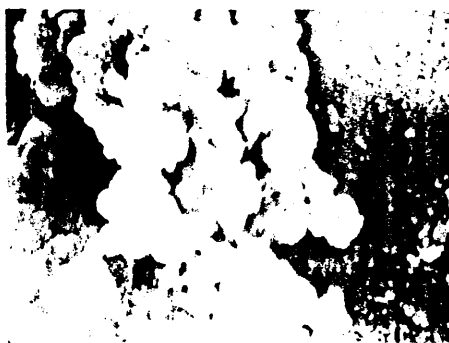


FIG. _237 b

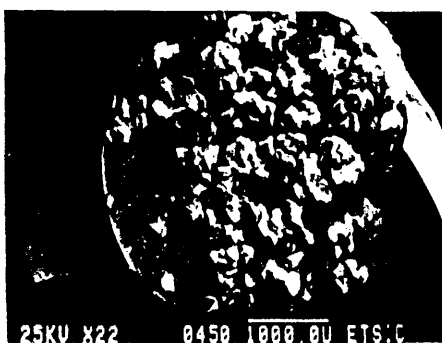


FIG. _238 a



FIG. _238 b

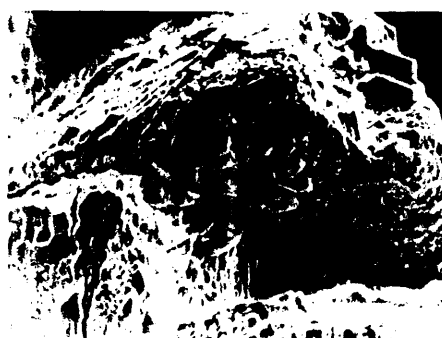


FIG. _238 c



FIG. 238 d



FIG. 239 a

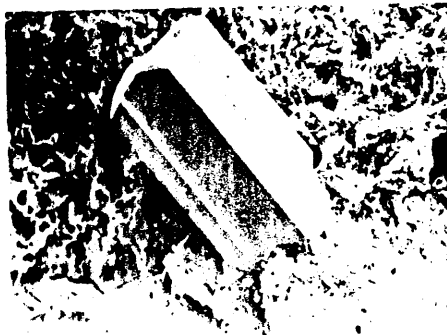


FIG. 239 b



FIG. 239 c



FIG. 239 d

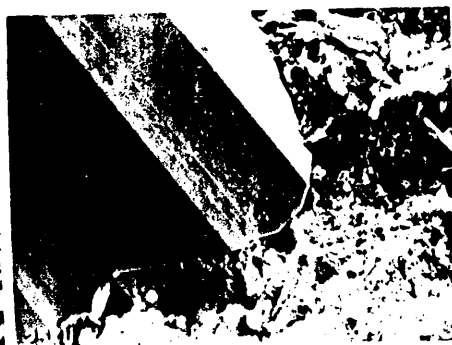


FIG. 239 e



FIG. _239 _f

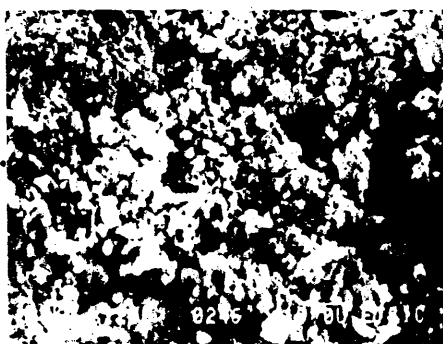


FIG. _240 _a



FIG. _240 _b

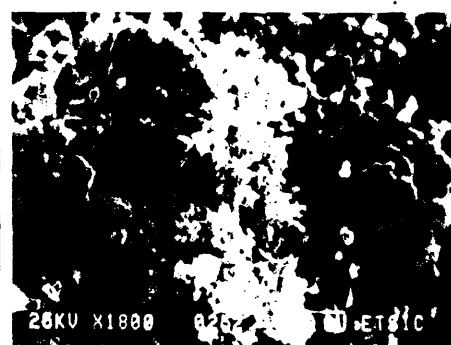


FIG. _241 _a

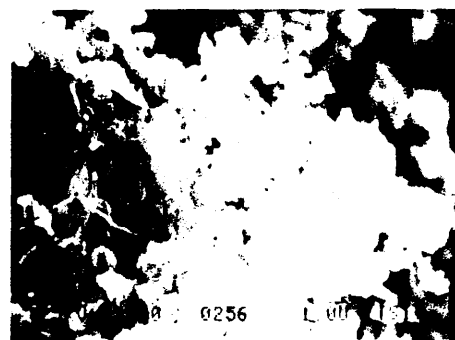


FIG. _241 _b

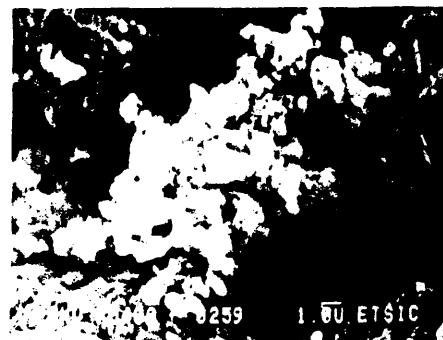


FIG. _242 _a

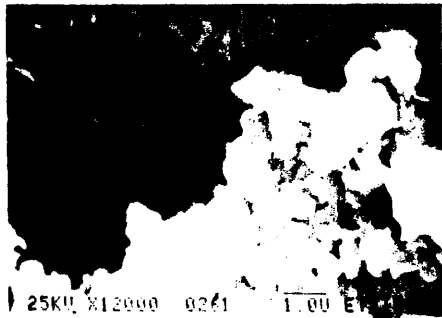


FIG. 242 b

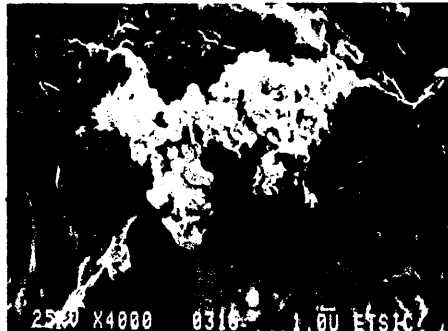


FIG. 243 a



FIG. 243 b

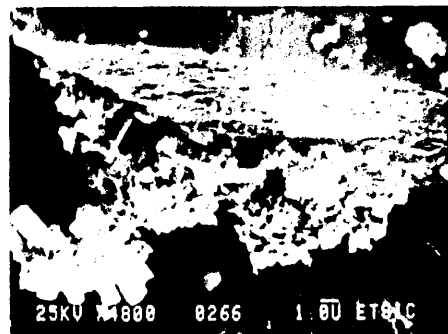


FIG. 244



FIG. 245 a

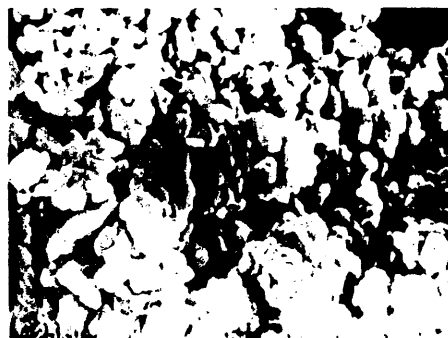


FIG. 245 b

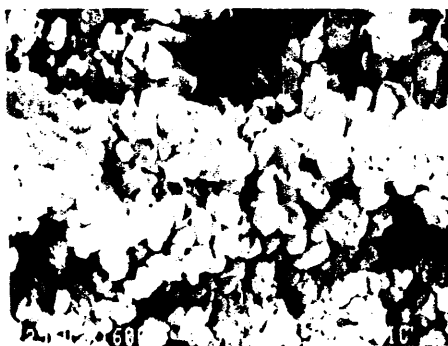


FIG. 245 c

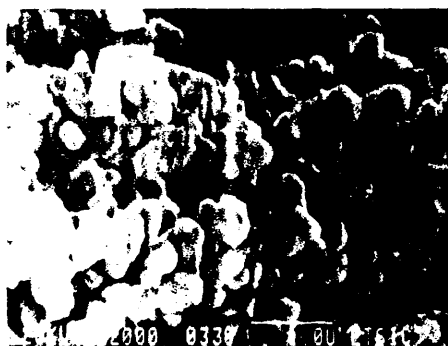


FIG. 245 d

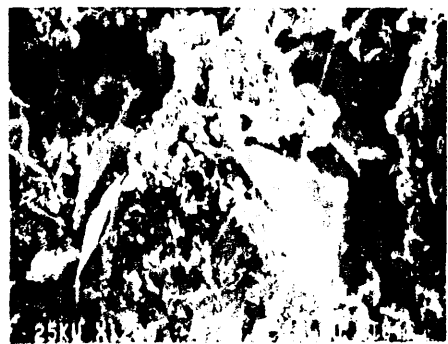


FIG. 246 a

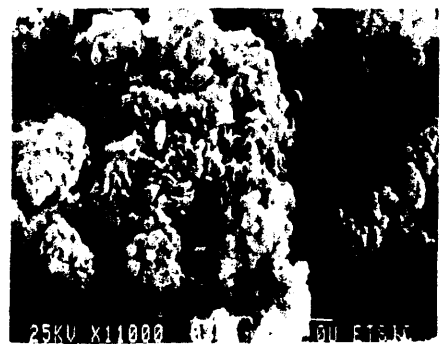


FIG. 246 b



FIG. 247 a

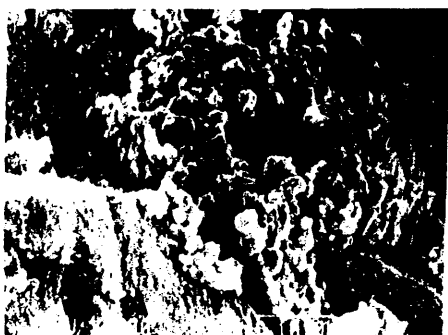


FIG. 247 b



FIG. 247 c

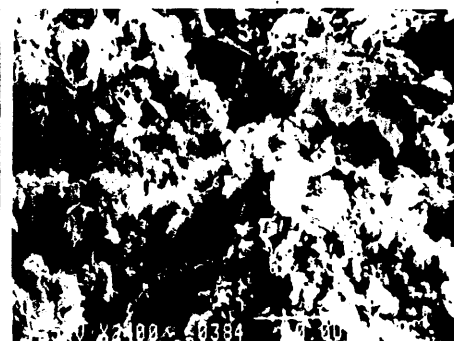


FIG. 248 a

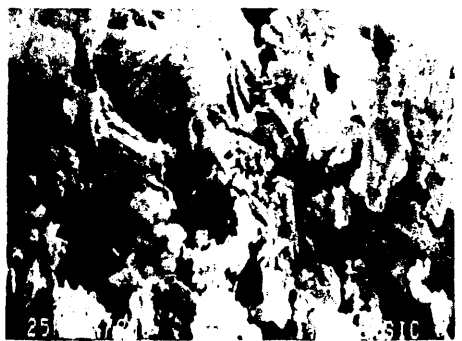


FIG. 248 b

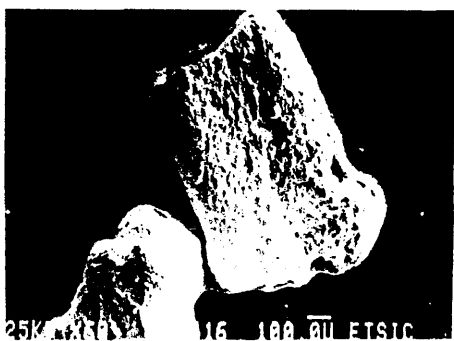


FIG. 249 a

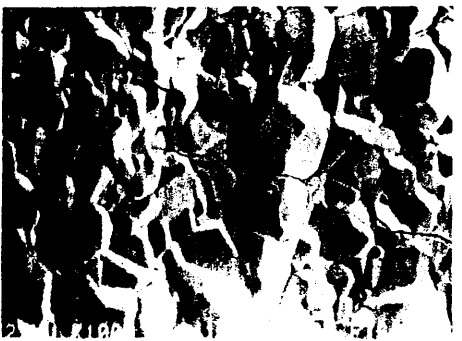


FIG. 249 b



FIG. 249 c

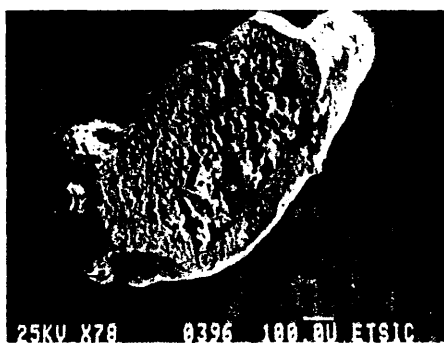


FIG. 250 a



FIG. 250 b



FIG. 250 c



FIG. 250 d

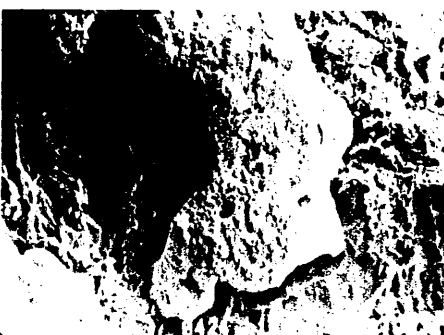


FIG. 251 a



FIG. 251 b

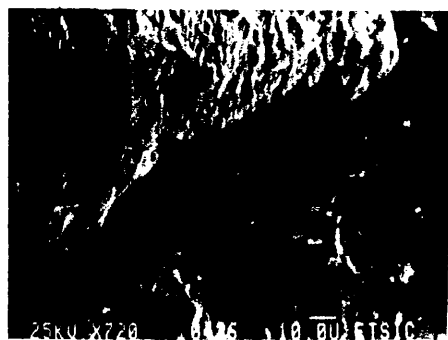


FIG._251 c



FIG._252 a



FIG._252 b



FIG._253

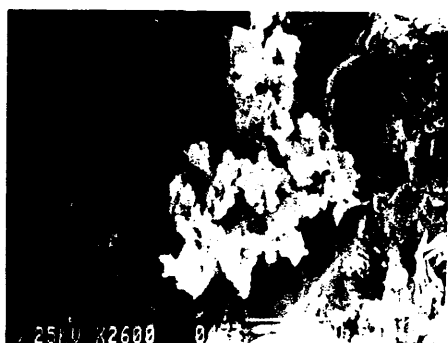


FIG._254

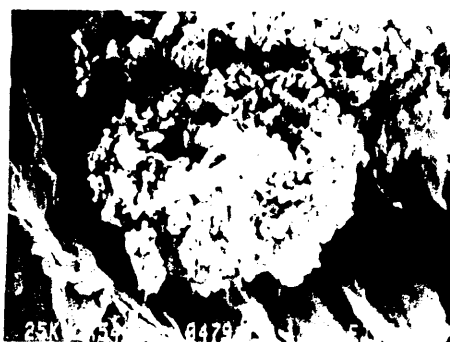


FIG._255

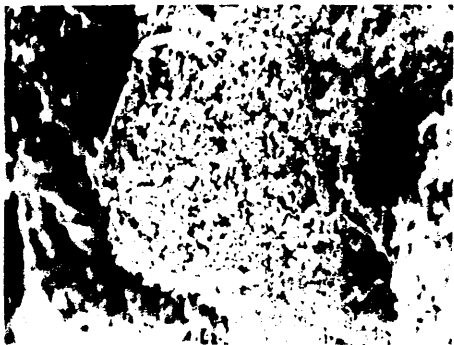


FIG. _256 a

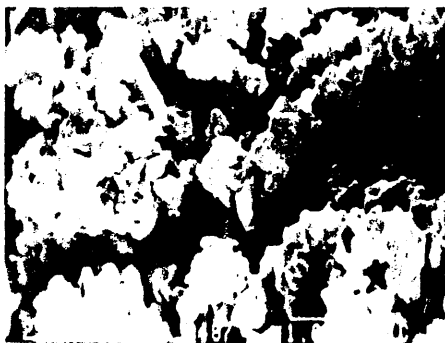


FIG. _256 b

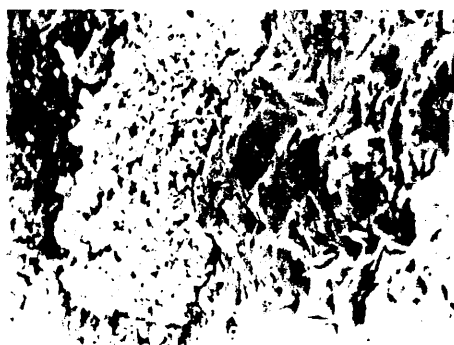


FIG. _257 a

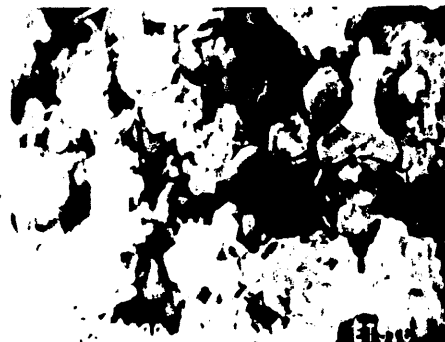


FIG. _257 b



FIG. _ 258



FIG. _259



FIG. _ 260

470

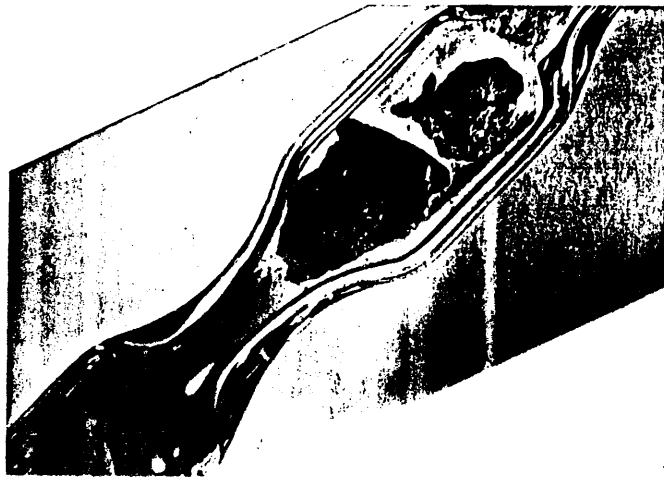


FIG. 261



FIG. 262



FIG. 263

471



FIG. 264

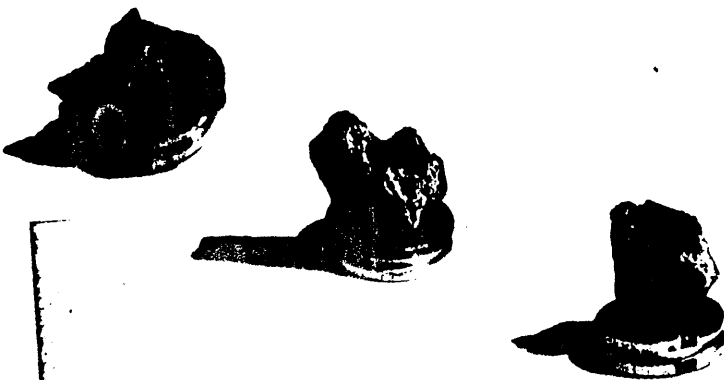


FIG. 265

472



FIG. 266

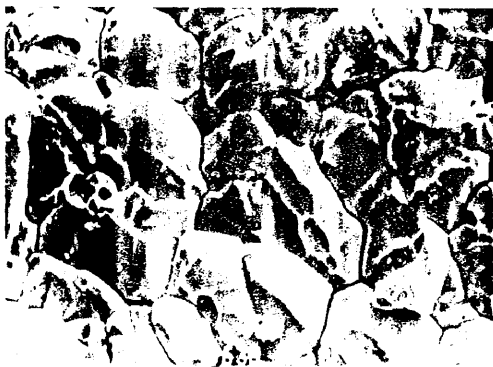


FIG. _267



FIG. _268

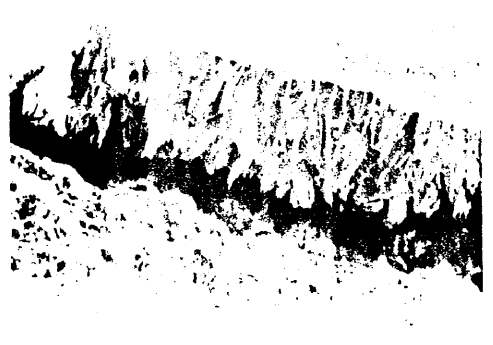


FIG. _269 a



FIG. _269 b



FIG. _270



FIG. _271 a



FIG. 271 b

FIG. 272 a



FIG. 272 b

FIG. 272 c

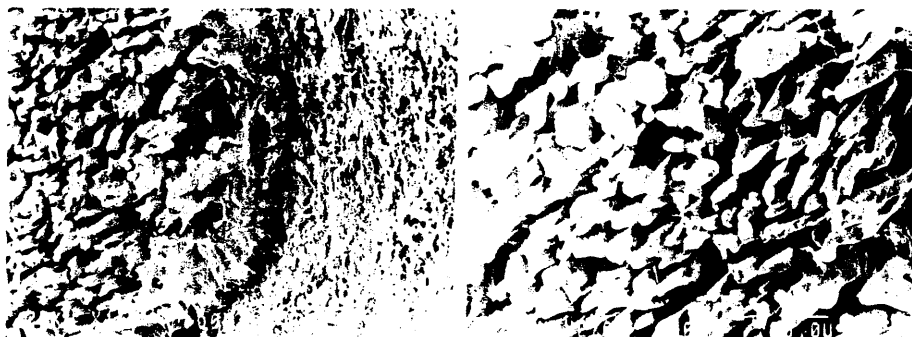


FIG. 273 a

FIG. 273 b



FIG. 274

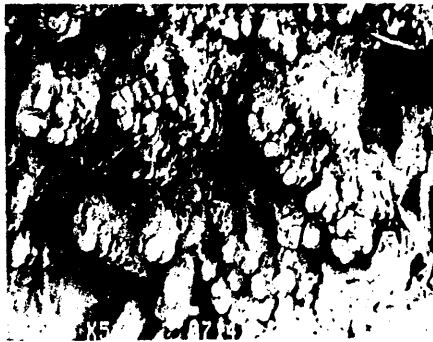


FIG. 275 a



FIG. 275 b



FIG. 275 c

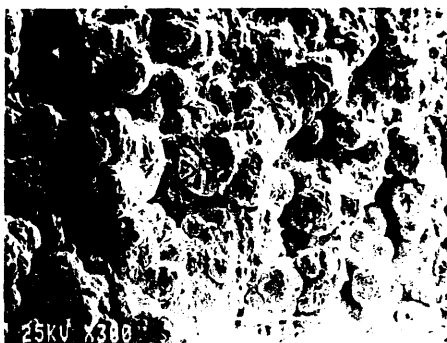


FIG. 276 a



FIG. 276 b

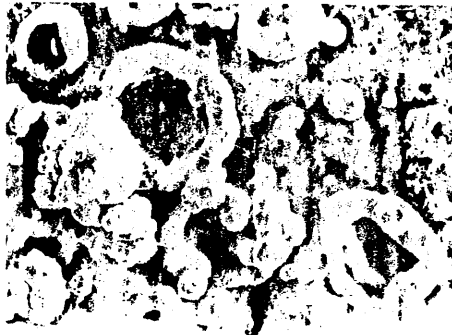


FIG. _277 a



FIG. _277 b



FIG. _278 a



FIG. _278 b

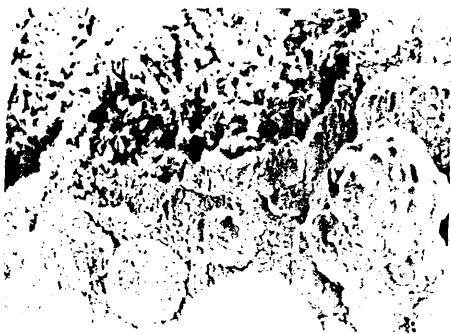


FIG. _279 a



FIG. _279 b



FIG. 280 a



FIG. 280 b



FIG. 281 a

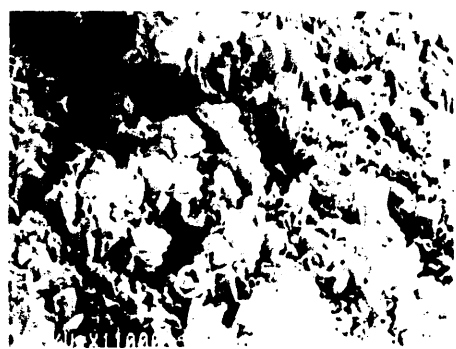


FIG. 281 b

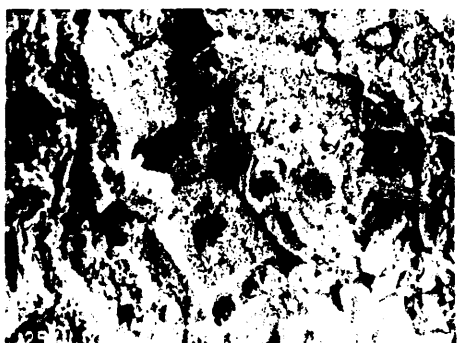


FIG. 282 a



FIG. 282 b



FIG. _282 c



FIG. _283 a



FIG. _283 b



FIG. _284 a



FIG. _284 b



FIG. _285 a

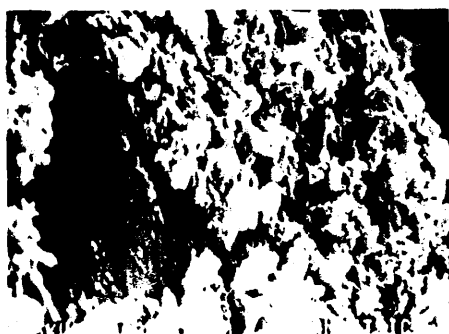


FIG. _285 b

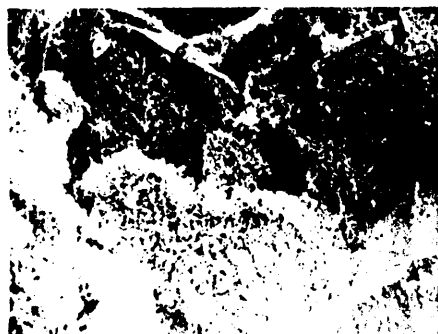


FIG. _286

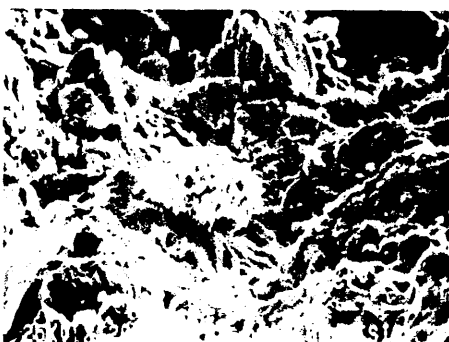


FIG. _287 a



FIG. _287 b



FIG. _288 a

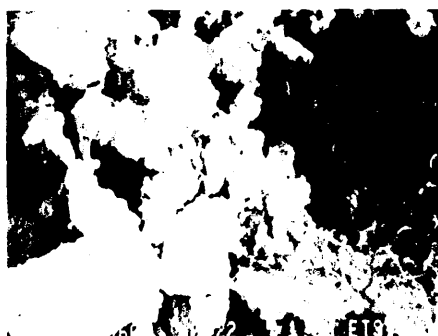


FIG. _288 b



FIG. _289 a 50 μ m

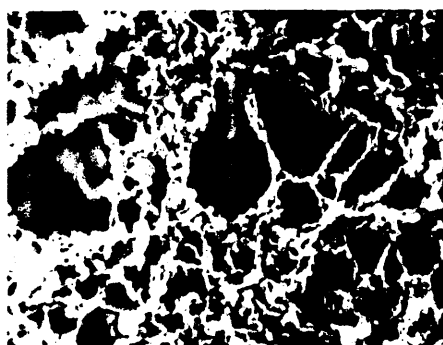


FIG. _289 b 500 μ m

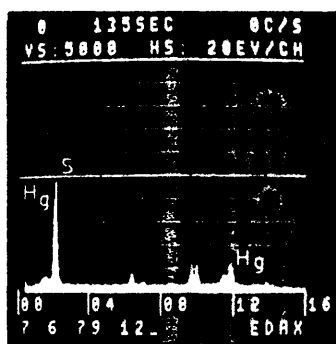


FIG. _289 c



FIG. _290 a 10 μ m

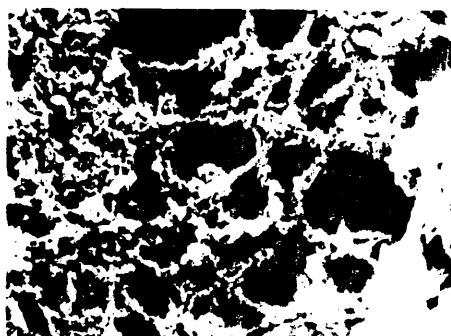


FIG. _290 b 5.00 μ m

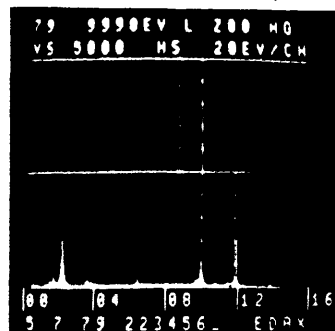


FIG. _290 c

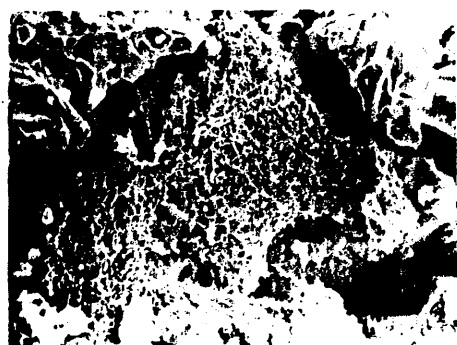


FIG. 291 a

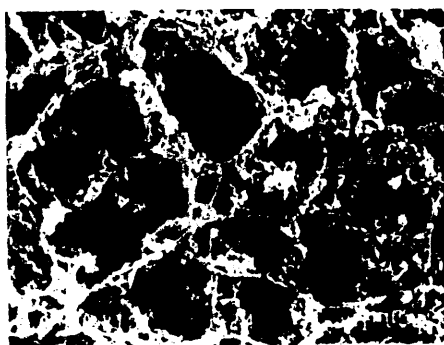


FIG. 291 b

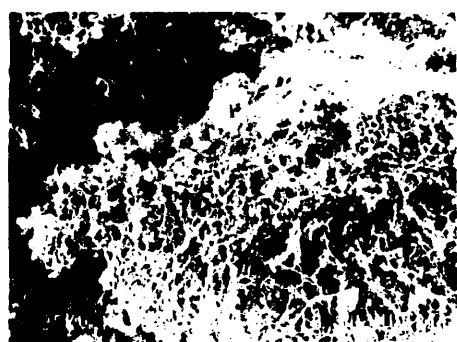


FIG. 292 a

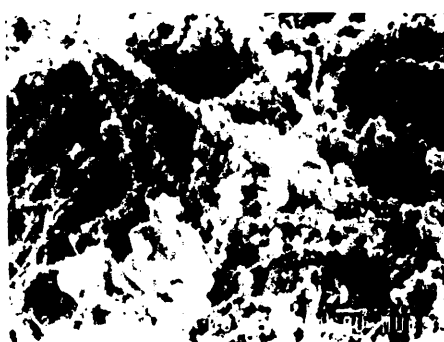


FIG. 292 b

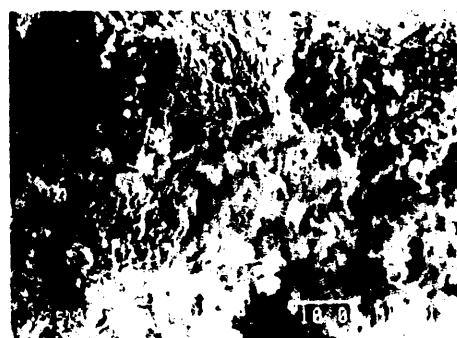


FIG. 293 a



FIG. 293 b

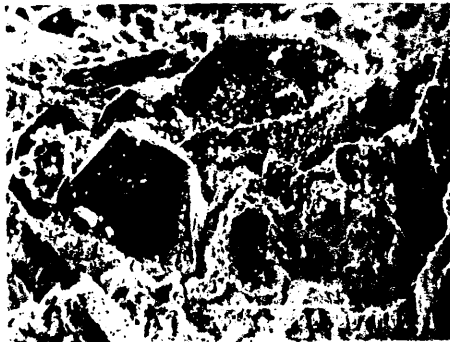


FIG. _294 a

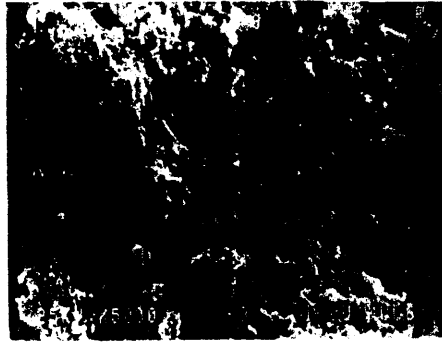


FIG. _294 b

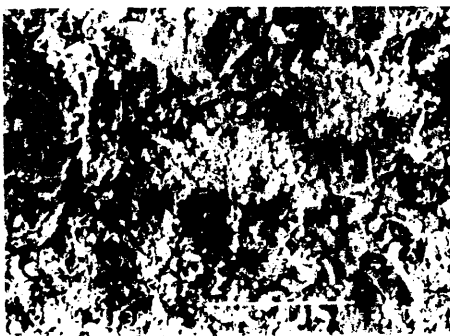


FIG. _295 a



FIG. _295 b



FIG. _296 a



FIG. 296 b

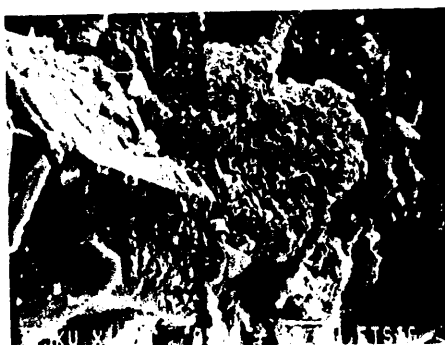


FIG. 297 a



FIG. 297 b

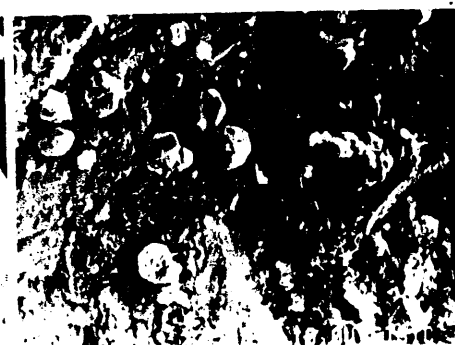


FIG. 298 a



FIG. 298 b



FIG. _299 a



FIG. _299 b

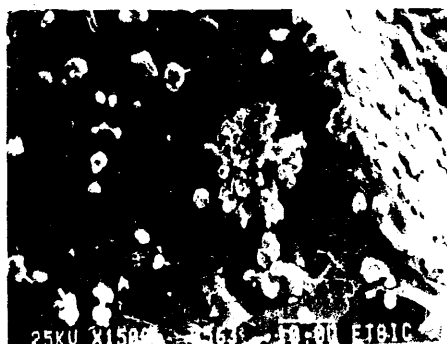


FIG. _300 a



FIG. _300 b

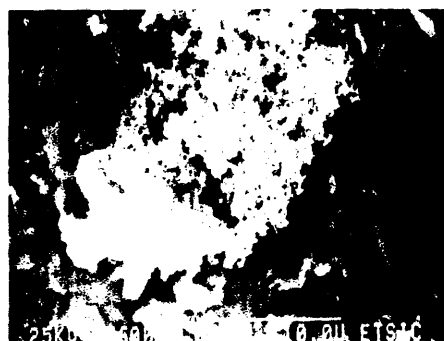


FIG. _301

RELACION DE FIGURAS.

- Fig. 1.- Vista del Pueblo de Chóvar (Castellón).
- Fig. 2.- Plano 1:50.000 de la demarcación minera.
- Fig. 3.- Corte estratigráfico S.-N. a través de la sierra del Espadán.
- Fig. 4.- Estratigrafía del Trías Inferior.
- Fig. 5.- Estratigrafía mostrando los diferentes niveles de areniscas.
- Fig. 6.- Vista de las instalaciones (horno, ciclón) desde el Barranco de Ajuez.
- Fig. 7.- Corte estratigráfico.
- Fig. 8.- Esquema de la situación de los afloramientos minerales e instalaciones mineras y metalúrgicas.
- Fig. 9.- Cabrestante (Pozo Manuel).
- Fig.10.- Instalaciones Galería Diana, vistas desde el Pozo Manuel.
- Fig.11.- Entrada a la Galería Diana.
- Fig.12.- Transformador de energía eléctrica.
- Fig.13.- Esquema de la explotación minera existente en el Filón de los Hornos.
- Fig.14.- Labores mineras del Pozo Manuel.
- Fig.15.- Sección vertical de las labores mineras del Pozo Manuel.
- Fig.16.- Sección horizontal sobre el filón de la Galería Diana.
- Fig.17.- Pared interior Galería Diana.

Fig. 18.- Pared de explotación en Galería Diana.

Fig. 19.- Instalaciones mineras en la cota superior del filón Diana.

Fig. 20.- Corte vertical de los afloramientos minerales y de las labores mineras existentes en el Barranco del Hembrar.

Fig. 21.- Mineralización del cinabrio en Galería Diana.

Fig. 22.- Vista del parque de mineral.

Fig. 23 y 24.- Instalaciones metalúrgicas.

Fig. 25.- Salida de humos.

Fig. 26 y 27.- Ciclón y cámaras de condensación de mercurio.

Fig. 28.- Aspecto de las cámaras de condensación de mercurio.

Fig. 29.- Vista general de las instalaciones metalúrgicas.

Fig. 30.- Histograma.

Fig. 31.- A. T. D. de la Goetita.

Fig. 32.- Disposición del cinabrio sobre la roca argilítica de Chóvar (vetas), macrografía (x1).

Fig. 33.- Mineralización parcial de fisuras con cinabrio, macrografía (x1).

Fig. 34.- Mineralización de cinabrio en oquedades de la roca. Macrografía (x1,5).

Fig. 35.- Aspecto de la rotura del mineral de Chóvar. Macrografía (x2).

Fig. 36 y 37.- Cinabrio de aspecto pulverulento sobre mineral de hierro. Macrografía (x4).

Fig. 33.- Goetita parcialmente mineralizada por cinabrio. Macrograffa (x4).

Fig. 39.- Disposición del cinabrio sobre la roca soporte. Macrograffa (x1).

Fig. 40 y 41.- Cinabrio en vetas con goetita. Macrograffas (x1) y (x4).

Fig. 42.- Cinabrio en interfase cuarcita-argilita. Macrograffa (x8).

Fig. 43.- Mineralización diseminada de cinabrio. Macrograffa (x0,5).

Fig. 44.- Aspecto deleznable del cinabrio depositado en los huecos de la roca. Macrograffa (x2).

Fig. 45.- Cinabrio depositado sobre compuestos de hierro. Macrograffa (x1).

Fig. 46.- Mineralización parcial de goetita por cinabrio. Macrograffa (x1,5).

Fig. 47.- Pirolusita dendrítica. Macrograffa (x1,5).

Fig. 48.- Pirolusita y goetita mineralizadas por cinabrio. Macrograffa (x1).

Fig. 49.- Pirolusita de morfología dendrítica parcialmente mineralizada por cinabrio. Macrograffa (x2).

Fig. 50.- Inclusiones de circón, hematites y rutilo en cuarzo. M. O. (x120).

Fig. 51.- Inclusión de hematites. M. O. (x240).

Fig. 52.- Id.

- Fig. 53.- Inclusión intracristalina de rutilo. M. O. (x500).
- Fig. 54.- Goetita intercristalina en cuarzo. M. O. (x120).
- Fig. 55.- Muscovita intercristalina en cuarzo. M. O. (x240).
- Fig. 56 a.- Cinabrio sobre cuarzo. M. O. (x240).
- Fig. 56 b.- Cinabrio sobre cristales idiomórficos de cuarzo. M. O. (x500).
- Fig. 57 y 58.- Inclusiones intracristalinas de rutilo, y cinabrio intercristalino en cuarzo. M. O. (x160) y (x240).
- Fig. 59 a.- Cinabrio en cavidades. M. O. (x120).
- Fig. 59 b.- Detalle figura 59 a. M. O. (x240).
- Fig. 60 y 61.- Inclusiones de rutilo. M. O. (x120).
- Fig. 62 a y b.- Cinabrio "pulverulento". M. O. (x120).
- Fig. 63.- Agregados idiomórficos de cuarzo mineralizados parcialmente por cinabrio. M. O. (x240).
- Fig. 64.- Cinabrio "pulverulento" sobre cuarzo. M. O. (x120).
- Fig. 65 y 66.- Cristales de cuarzo con defectos superficiales recubiertos parcialmente por cinabrio. M. O. (x120).
- Fig. 67.- Agregado de cristales de cuarzo parcialmente mineralizados por cinabrio. M. O. (x120).
- Fig. 68.- Goetita en celosía. M. O. (x120).
- Fig. 69.- Detalle de micrografía anterior (x240).
- Fig. 70.- Goetita mineralizada por cinabrio. M. O. (x360).
- Fig. 71.- Cinabrio mineralizando la interfase cuarzo-goetita. M. O. (x240).

- Fig. 72.- Cuarzo-goetita-cinabrio. M. O. (x120).
- Fig. 73.- Esquema de la técnica de microradiografía de contacto.
- Fig. 74.- Variación del coeficiente de absorción de los elementos K, Ca y Hg frente a distintas longitudes de onda de la radiación X.
- Fig. 75.- Id. para los elementos Ca, S, Si, Fe y Hg.
- Fig. 76.- Id. para los elementos Hg, Ti, Al y Mn.
- Fig. 78.- Id. para los minerales rutilo, circón, calcita y cuarzo.
- Fig. 79.- Id. para los minerales baritina, hematites, goetita, cinabrio y pirolusita.
- Fig. 80.- Id. para los minerales baritina, mercurio y cuarzo.
- Fig. 81 a y b.- Cámara para la obtención de las microradiografías de contacto.
- Fig. 82 a y b.- Caras anterior y posterior de una lámina delgada mineralizada con cinabrio, goetita y pirolusita (x4).
- Fig. 82 c.- Positivo microradiográfico obtenido con radiación X, (K_{α} del Cu) (x6).
- Fig. 82 d.- Positivo microradiográfico obtenido con radiación X, (K_{α} del Mo) (x6).
- Fig. 83 a y b.- Cara anterior y posterior de una lámina delgada mineralizada por goetita (x4).
- Fig. 83 c.- Positivo microradiográfico obtenido con radiación X, (K_{α} del Cu) (x6).

Fig. 84 a y b.- Caras anterior y posterior de una lámina delgada, mostrando las mineralizaciones por cinabrio y goetita sobre el cuarzo (x4).

Fig. 84 c.- Positivo microradiográfico obtenido con radiación X.
(K α del Cu) (x6).

Fig. 84 d.- Positivo microradiográfico obtenido con radiación X.
(K α del Mo) (x6).

Fig. 85 a y b.- Caras anterior y posterior de una lámina delgada mostrando goetita mineralizada por cinabrio (x4).

Fig. 85 c.- Positivo microradiográfico obtenido con radiación X.
(K α del Cu) (x6).

Fig. 85 d.- Positivo microradiográfico obtenido con radiación X.
(K α del Mo) (x6).

Fig. 86 a y b.- Caras anterior y posterior de una lámina delgada mostrando una fuerte mineralización por goetita, sobre la que se ha depositado cinabrio (x4).

Fig. 86 c.- Positivo microradiográfico obtenido con radiación X,
(K α del Cu) (x6).

Fig. 86 d.- Positivo microradiográfico obtenido con radiación X,
(K α del Mo) (x6).

Fig. 87 a y b.- Caras anterior y posterior de una lámina delgada, masivamente mineralizada por goetita y cinabrio diseminado (x4).

Fig. 87 c.- Positivo microradiográfico obtenido con radiación X.
(K α del Cu) (x6).

Fig. 87 d.- Positivo microradiográfico obtenido con radiación X.

(K_{α} del Mo) (x6).

Fig. 88 a y b.- Cara anterior y posterior de una lámina delgada

exenta de mineralización de cinabrio, con bandas de inclusiones minerales (x4).

Fig. 88 c.- Positivo microradiográfico obtenido con radiación X.

(K_{α} del Cu) (x6).

Fig. 89 a y b.- Caras anterior y posterior de una lámina delgada

mostrando inclusiones a modo de bandas (x4).

Fig. 89 c.- Positivo microradiográfico obtenido con radiación X.

(x6).

Fig. 90 a y b.- Caras anterior y posterior de una lámina delgada

exenta de cinabrio, con inclusiones de otros minerales (x4).

Fig. 90 c.- Positivo microradiográfico obtenido con radiación X.

(K_{α} del Cu) (x6).

Fig. 91 a.- Cristales de cuarzo y muskovita. SEM (x160).

Fig. 91 b.- Detalle de los cristales idiomórficos de cuarzo y de

muskovita. SEM (x640).

Fig. 91 c.- Análisis del cuarzo.

Fig. 91 d.- Análisis de la muskovita.

Fig. 91 e.- Distribución del Si (K_{α}). SEM (x640).

Fig. 91 f.- Distribución del Al (K_{α}). SEM (x640).

Fig. 92 a.- Silicoaluminato de potasio intercristalino en cuarzo.

SEM (x640).

- Fig. 92 b.- Análisis de la muskovita.
- Fig. 92 c.- Distribución del Si (K_{α}). SEM (x640).
- Fig. 92 d.- Distribución del Al (K_{α}). SEM (x640).
- Fig. 92 e.- Distribución del K (K_{α}). SEM (x640).
- Fig. 93 a.- Circón intracrystalino en cuarzo. SEM (x1250).
- Fig. 93 b.- Análisis del circón.
- Fig. 93 c.- Distribución del Si (K_{α}). SEM (x1250).
- Fig. 93 d.- Distribución del Zr (L_{α}). SEM (x1250).
- Fig. 94 a.- Inclusión idiomórfica de circón asociado a silicoaluminato y cuarzo. SEM (x1250).
- Fig. 94 b.- Análisis del circón.
- Fig. 94 c.- Distribución del Si (K_{α}). SEM (x1250).
- Fig. 94 d.- Distribución del Zr (L_{α}). SEM (x1250).
- Fig. 94 e.- Distribución del Al (K_{α}). SEM (x1250).
- Fig. 94 f.- Distribución del K (K_{α}). SEM (x1250).
- Fig. 95 a.- Rutilo intracrystalino en cuarzo. SEM (x320).
- Fig. 95 b.- Análisis del rutilo.
- Fig. 96 a.- Detalle a mayores aumentos de la inclusión de rutilo. SEM (x640).
- Fig. 96 b.- Distribución del Si (K_{α}). SEM (x640).
- Fig. 96 c.- Distribución del Ti (K_{α}). SEM (x640).
- Fig. 96 d.- Distribución del Al (L_{α}). SEM (x640).

Fig. 97 a.- Rutilo idiomórfico en cuarzo y silicoaluminato potásico. SEM (x1250).

Fig. 97 b.- Análisis del rutilo.

Fig. 97 c.- Distribución del Si (K_{α}). SEM (x1250).

Fig. 97 d.- Distribución del Ti (K_{α}). SEM (x1250).

Fig. 97 e.- Distribución del Al (K_{α}). SEM (x1250).

Fig. 98 a.- Inclusión de hematites en cuarzo. SEM (x320).

Fig. 98 b.- Distribución del Si (K_{α}). SEM (x320).

Fig. 98 c.- Distribución del Fe (K_{α}). SEM (x320).

Fig. 98 d.- Distribución del Al (K_{α}). SEM (x320).

Fig. 99 a.- Hematites y silicoaluminato potásico. SEM (x320).

Fig. 99 b.- Distribución del Si (K_{α}). SEM (x320).

Fig. 99 c.- Distribución del Fe (K_{α}). SEM (x320).

Fig. 99 d.- Distribución del Al (K_{α}). SEM (x320).

Fig. 99 e.- Distribución del K (K_{α}). SEM (x320).

Fig.100 a.- Mineralización por baritina sobre cristales idiomórficos de cuarzo. SEM (x160).

Fig.100 b.- Análisis de la baritina.

Fig.100 c.- Distribución del Si (K_{α}). SEM (x160).

Fig.100 d.- Distribución del S (K_{α}). SEM (x160).

Fig.100 e.- Distribución del Ba (L_{α}). SEM (x160).

Fig.101 a.- Mineralización por baritina en oquedades. SEM (x320).

Fig.101 b.- Análisis de la baritina.

- Fig. 102 a.- Detalle a mayores aumentos de la mineralización del cuarzo por baritina. SEM (x640).
- Fig. 102 b.- Distribución del Si (K_{α}). SEM (x640).
- Fig. 102 c.- Distribución del Ba (L_{α}). SEM (x640).
- Fig. 102 d.- Distribución del S (K_{α}). SEM (x640).
- Fig. 102 e.- Distribución del Ca (K_{α}). SEM (x640).
- Fig. 103 a.- Pirolusita intercrystalina en cuarzo. SEM (x1250).
- Fig. 103 b.- Análisis de la pirolusita.
- Fig. 103 c.- Distribución del Mn (K_{α}). SEM (x1250).
- Fig. 104 a.- Psilomelana recubriendo oquedades de la roca soporte. SEM (x160).
- Fig. 104 b.- Análisis de la psilomelana.
- Fig. 105 a.- Detalle a mayores aumentos. SEM (x320).
- Fig. 105 b.- Distribución del Si (K_{α}). SEM (x320).
- Fig. 105 c.- Distribución del Mn (K_{α}). SEM (x320).
- Fig. 105 d.- Distribución del Ba (L_{α}). SEM (x320).
- Fig. 105 e.- Distribución del Ca (K_{α}). SEM (x320).
- Fig. 106 a.- Cuarzo idiomórfico y psilomelana. SEM (x640).
- Fig. 106 b.- Análisis de la muskovita.
- Fig. 107 a.- Detalle de la mineralización por psilomelana. SEM (x1250).
- Fig. 107 b.- Distribución del Si (K_{α}). SEM (x1250).
- Fig. 107 c.- Distribución del Mn (K_{α}). SEM (x1250).

- Fig. 107 d.- Distribución del Ba (L_{α}). SEM (x1250).
- Fig. 107 e.- Distribución del Al (K_{α}). SEM (x1250).
- Fig. 107 f.- Distribución del K (K_{α}). SEM (x1250).
- Fig. 107 g.- Distribución del Fe (K_{α}). SEM (x1250).
- Fig. 108 a.- Goetita, pirolusita y psilomelana en oquedades de la roca. SEM (x320).
- Fig. 108 b.- Detalle de la fig. anterior. SEM (x640).
- Fig. 108 c.- Distribución del Si (K_{α}). SEM (x640).
- Fig. 108 d.- Distribución del Fe (K_{α}). SEM (x640).
- Fig. 108 e.- Distribución del Mn (K_{α}). SEM (x640).
- Fig. 108 f.- Distribución del Ba (L_{α}). SEM (x640).
- Fig. 108 g.- Distribución del Al (K_{α}). SEM (x640).
- Fig. 108 h.- Distribución del Ca (K_{α}). SEM (x640).
- Fig. 108 i.- Análisis de la psilomelana.
- Fig. 108 j.- Análisis de la pirolusita y goetita.
- Fig. 108 k.- Detalle de la secuencia de mineralización del cuarzo por goetita, pirolusita y psilomelana. SEM (x2500).
- Fig. 109.- Goetita en celosía y cuarzo intracrystalino. SEM (x180).
- Fig. 110 a.- Cinabrio mineralizando la interfase cuarzo-goetita. SEM (x160).
- Fig. 110 b.- Distribución del Si (K_{α}). SEM (x160).
- Fig. 110 c.- Distribución del Fe (K_{α}). SEM (x160).
- Fig. 110 d.- Distribución del S (K_{α}). SEM (x160).

- Fig. 110 e.- Distribución del Hg ($M\alpha$). SEM (x160).
- Fig. 110 f.- Análisis de la goetita.
- Fig. 110 g y h.- Análisis del cinabrio.
- Fig. 111 a.- Inclusiones intracrystalinas en goetita. SEM (x1250).
- Fig. 111 b.- Análisis del óxido mixto de Ca y Zr.
- Fig. 111 c.- Análisis de la inclusión de níquel.
- Fig. 111 d.- Distribución del Fe ($K\alpha$). SEM (x1250).
- Fig. 111 e.- Distribución del Ca ($K\alpha$). SEM (x1250).
- Fig. 111 f.- Distribución del Zr ($L\alpha$). SEM (x1250).
- Fig. 111 h.- Distribución del Si ($K\alpha$). SEM (x1250).
- Fig. 111 i.- Distribución del Cl ($K\alpha$). SEM (x1250).
- Fig. 111 j.- Distribución del Ni ($K\alpha$). SEM (x1250).
- Fig. 112 a.- Inclusiones de calcita y muskovita en goetita. SEM (x1250).
- Fig. 112 b.- Análisis de la calcita.
- Fig. 112 c.- Análisis de la muskovita.
- Fig. 113 a.- Inclusiones de baritina en goetita. SEM (x1250).
- Fig. 113 b.- Análisis de la baritina.
- Fig. 114 a.- Inclusión de plata nativa en goetita. SEM (x1250).
- Fig. 114 b.- Análisis del agregado de plata.
- Fig. 115 a.- Mineralización parcial por cinabrio en cristales idiomórficos de cuarzo. SEM (x160).
- Fig. 115 b.- Distribución del Si ($K\alpha$). SEM (x160).

- Fig. 115 c.- Distribución del Hg (M_{α}). SEM (x160).
- Fig. 115 d.- Detalle zona anterior. SEM (x320).
- Fig. 115 e.- Análisis del cinabrio.
- Fig. 116 a.- Cristales de cuarzo en formación y mineralización por cinabrio. SEM (x640).
- Fig. 116 b.- Distribución del Si (K_{α}). SEM (x640).
- Fig. 116 c.- Distribución del S (K_{α}). SEM (x640).
- Fig. 116 d.- Distribución del Hg (M_{α}). SEM (x640).
- Fig. 117 a.- Cinabrio pulverulento sobre cuarzo y silicoaluminato potásico. SEM (x1250).
- Fig. 117 b.- Distribución del Si (K_{α}). SEM (x1250).
- Fig. 117 c.- Distribución del Hg (M_{α}). SEM (x1250).
- Fig. 117 d.- Distribución del S (K_{α}). SEM (x1250).
- Fig. 117 e.- Distribución del Al (K_{α}). SEM (x1250).
- Fig. 117 f.- Distribución del K (K_{α}). SEM (x1250).
- Fig. 117 g.- Distribución del Fe (K_{α}). SEM (x1250).
- Fig. 118 a.- Cinabrio pulverulento sobre goetita. SEM (x160).
- Fig. 118 b.- Distribución del Fe (K_{α}). SEM (x160).
- Fig. 118 c.- Distribución del Hg (M_{α}). SEM (x160).
- Fig. 118 d.- Distribución del S (K_{α}). SEM (x160).
- Fig. 119 e.- Detalle de la mineralización por cinabrio sobre la goetita. SEM (x320).

Fig. 119 a.- Agregados idiomórficos de sulfocloruro de Hg sobre goetita. SEM (x120).

Fig. 119 b y c.- Análisis del sulfocloruro de Hg.

Fig. 119 d.- Agregados de sulfocloruro de Hg sobre goetita. M. O. (x120).

Fig. 120.- Cristal idiomórfico de sulfocloruro de Hg, cinabrio y goetita. M. O. (x200).

Fig. 121 a.- Agregados idiomórficos de sulfocloruro de Hg sobre goetita. SEM (x200).

Fig. 121 b.- Detalle a mayores aumentos. SEM (x400).

Fig. 122 a.- Agregados de sulfocloruro de Hg en proceso de formación. SEM (x320).

Fig. 122 b.- Detalle. SEM (x860).

Fig. 123.- Cristal idiomórfico de sulfocloruro de Hg sobre goetita. SEM (x1100).

Fig. 124 a.- Cinabrio mineralizando agregados idiomórficos de cuarzo y circón. SEM (x1250).

Fig. 124 b.- Distribución de los elementos: Hg ($M\alpha$ - filtro azul, magenta), Si ($K\alpha$ - filtro amarillo), Al ($K\alpha$ - filtro azul), Zr ($L\alpha$ - filtro azul). SEM (x1200).

Fig. 125 a.- Mineralización del cuarzo por cinabrio de morfología pulverulenta. SEM (x640).

Fig. 125 b.- Distribución de los elementos: Si ($K\alpha$ - filtro amarillo), Hg ($M\alpha$ - filtro azul y magenta), Al ($K\alpha$ - filtro azul). SEM (x640).

Fig. 126 a.- Inclusión de circón en cuarzo y silicoaluminato. SEM (x640).

Fig. 126 b.- Distribución de los elementos: Si (K_{α} - filtro amarillo), Zr (L_{α} - filtro magenta y azul), Al (K_{α} - filtro azul). SEM (x640).

Fig. 127 a.- Baritina recubriendo cristales de cuarzo. SEM (x320).

Fig. 127 b.- Distribución de los elementos: Si (K_{α} - filtro amarillo), Ba (L_{α} - filtro azul), S (K_{α} - filtro azul). SEM (x340).

Fig. 128 a.- Psilomelana recubriendo cristales idiomórficos de cuarzo y muskovita. SEM (x320).

Fig. 128 b.- Distribución de los elementos: Si (K_{α} - filtro amarillo), Ba (L_{α} - filtro magenta), Mn (K_{α} - filtro magenta), Al (K_{α} - filtro azul). SEM (x320).

Fig. 129 a.- Agregados de Ag sobre goetita. SEM (x1250).

Fig. 129 b.- Distribución de los elementos: Fe (K_{α} - filtro azul, amarillo), Ag (L_{α} - filtro magenta). SEM (x1250).

Fig. 129 c.- Análisis de los agregados de Ag.

Fig. 130 a.- Inclusiones idiomórficas de cuarzo en goetita. SEM (x160).

Fig. 130 b.- Distribución de los elementos: Si (K_{α} - filtro amarillo), Fe (K_{α} - filtro azul). SEM (x160).

Fig. 131 a.- Mineralización parcial de goetita por cinabrio con una inclusión de cuarzo. SEM (x160).

Fig. 131 b.- Distribución de los elementos: Si (K_{α} - filtro amarillo), Hg (M_{α} - filtro magenta), Fe (K_{α} - filtro azul). SEM (x160).

Fig. 132 a.- Agregados de cristales idiomórficos de cuarzo. SEM (x320).

Fig. 132 b.- Detalle. SEM (x640).

Fig. 133 y 134.- Idiomorfismo del cuarzo. SEM (x550) y (x540).

Fig. 135.- Idiomorfismo del cuarzo y porosidad intercrystalina. SEM (x540).

Fig. 136.- Detalle de agregados de cuarzo. SEM (x2400).

Fig. 137.- Cuarzo en proceso de formación. SEM (x1200).

Fig. 138.- Maclas de cuarzo. SEM (x500).

Fig. 139.- Cristales de cuarzo maclados con defectos de crecimiento. SEM (x640).

Fig. 140 a.- Rotura de cristales maclados en el cuarzo. SEM (x200).

Fig. 140 b.- Superficie de rotura del cuarzo a mayores aumentos. SEM (x1200).

Fig. 141.- Escalones de crecimiento del cuarzo. SEM (x2200).

Fig. 142.- Cristal de cuarzo en proceso de crecimiento. SEM (x500).

Fig. 143.- Cristal idiomórfico de cuarzo maclado con cristal de cuarzo en proceso de formación. SEM (x350).

Fig. 144.- Cuarzo en proceso de formación. SEM (x550).

Fig. 145 a.- Frente de cristalización del cuarzo. SEM (x1350).

Fig. 145 b y c.- Detalle de agregados idiomórficos de cuarzo. SEM (x5000).

Fig. 146 a.- Cinabrio pulverulento sobre agregados idiomórficos de cuarzo. SEM (x200).

Fig. 146 b.- Detalle. SEM (x1000).

Fig. 146 c.- Detalle de mineralización parcial de cuarzo por cinabrio. SEM (x2100).

Fig. 146 d.- Detalle. SEM (x1000).

Fig. 147 a.- Mineralización parcial por cinabrio de cristales idiomórficos de cuarzo. SEM (x300).

Fig. 148 a.- Cristal idiomórfico de cuarzo mineralizado parcialmente por cinabrio. SEM (x320).

Fig. 148 b.- Detalle (falta de coherencia entre cinabrio y cuarzo). SEM (x2500).

Fig. 148 c y d.- Análisis del cinabrio.

Fig. 149 a.- Mineralización parcial de cuarzo por cinabrio. SEM (x320).

Fig. 149 b.- Detalle. SEM (x640).

Fig. 149 c.- Detalle de agregados poliédricos de cinabrio. SEM (x2500).

Fig. 150 a.- Mineralización parcial por cinabrio pulverulento de cristales idiomórficos de cuarzo. SEM (x160).

Fig. 150 b.- Cinabrio pulverulento sobre cuarzo. SEM (x330).

Fig. 151 a.- Mineralización parcial del cuarzo por cinabrio. SEM (x200).

Fig. 151 b.- Detalle. SEM (x320).

Fig. 151 c.- Detalle morfológico del cinabrio pulverulento sobre el cuarzo. SEM (x1500).

Fig. 151 d.- Detalle. Falta de cohesión entre el cinabrio y el cuarzo. SEM (x2500).

Fig. 152 a.- Mineralización parcial por cinabrio sobre agregados de cuarzo. SEM (x130).

Fig. 152 b y c.- Detalle agregados de cristales poliédricos de cinabrio. SEM (x3200) y (x11000).

Fig. 153 a.- Morfología poliédrica de los cristales de cinabrio. SEM (x5000).

Fig. 153 b.- Detalle de agregados de cristales de cinabrio. SEM (x10000).

Fig. 153 c y d.- Análisis del cinabrio.

Fig. 154 a y b.- Agregados de cristales poliédricos de cinabrio sobre cuarzo. SEM (x7200).

Fig. 154 c.- Detalle agregados de cristales de cinabrio. SEM (x11000).

Fig. 154 d.- Detalle agregados de cristales de cinabrio. SEM (x40000).

Fig. 154 e.- Agregados de cristales poliédricos de cinabrio. SEM (x9400).

Fig. 155 a.- Estructura acicular del cinabrio. SEM (x2000).

Fig. 155 b.- Detalle figura anterior. SEM (x7300).

Fig. 155 c.- Detalle de cinabrio acicular. SEM (x1600).

Fig. 156 y 157 a.- Deleznablez del cinabrio. SEM (x5500) y (x2800).

- Fig. 157 b.- Detalle agregados deleznales del cinabrio. SEM (x5000).
- Fig. 158.- Deleznaibilidad del cinabrio. SEM (x2800).
- Fig. 159.- Cinabrio pulverulento. SEM (x5000).
- Fig. 160.- Cinabrio sobre goetita. SEM (x80).
- Fig. 161 a, b y 162 a.- Cinabrio sobre goetita y cuarzo. SEM (x550), (x180) y (x200).
- Fig. 162 b.- Detalle. SEM (x1350).
- Fig. 163 a.- Cinabrio sobre goetita y cuarzo. SEM (x320).
- Fig. 163 b.- Detalle. SEM (x720).
- Fig. 164 a.- Cinabrio sobre goetita. SEM (x640).
- Fig. 164 b.- Detalle. SEM (x2700).
- Fig. 164 c.- Detalle agregados de cristales poliédricos de cinabrio sobre goetita. SEM (x6000).
- Fig. 165 a.- Cinabrio sobre goetita y cuarzo idiomórfico. SEM (x640).
- Fig. 165 b.- Cinabrio sobre goetita y cuarzo. SEM (x1300).
- Fig. 165 c.- Detalle. SEM (x2600).
- Fig. 165 d.- Cinabrio recubriendo cristales idiomórficos de cuarzo y goetita. SEM (x2600).
- Fig. 166 a.- Goetita oolítica sobre cuarzo. SEM (x320).
- Fig. 166 b.- Análisis de la goetita.
- Fig. 166 c.- Distribución del Si (K_{α}). SEM (x320).

- Fig. 166 d.- Distribución del Fe ($K\alpha$). SEM (x320).
- Fig. 167 a.- Goetita oolítica. SEM (x160).
- Fig. 167 b.- Erizamiento en goetita natural. SEM (x65).
- Fig. 167 c.- Goetita natural. SEM (x80).
- Fig. 168 a.- Mineralización de goetita oolítica. SEM (x320).
- Fig. 168 b.- Detalle. SEM (x1250).
- Fig. 169.- Goetita laminar y erizada. SEM (x4200).
- Fig. 170.- Goetita oolítica. SEM (x640).
- Fig. 171 a.- Mineralización de goetita sobre el cuarzo. SEM (x60).
- Fig. 171 b.- Detalle. SEM (x200).
- Fig. 172 a.- Goetita en celosía. SEM (x320).
- Fig. 172 b.- Distribución del Fe ($K\alpha$). SEM (x320).
- Fig. 173.- Goetita en celosía y erizamiento de los agregados oolíticos. SEM (x620).
- Fig. 174.- Falta de coherencia entre cuarzo y goetita. SEM (x1800).
- Fig. 175.- Mineralización por goetita de defectos en los cristales de cuarzo. SEM (x2800).
- Fig. 176 a.- Goetita oolítica sobre el cuarzo. SEM (x640).
- Fig. 176 b.- Detalle de agregados oolíticos de goetita en proceso de formación. SEM (x2500).
- Fig. 177 a.- Huellas y cristales de cuarzo sobre goetita. SEM (x100).
- Fig. 177 b.- Detalle. SEM (x200).

Fig. 177 c.- Detalle de la superficie porosa en el interior de la huella de goetita. SEM (x320).

Fig. 177 d.- Detalle de defectos de crecimiento en el cuarzo. SEM (x1250).

Fig. 178 a.- Superficie erizada en huella de goetita. SEM (x1250).

Fig. 178 b.- Detalle. SEM (x2500).

Fig. 178 c.- Detalle de huellas sobre la goetita. SEM (x2550).

Fig. 179, 180 y 181.- Goetita con morfología laminar. SEM (x640).

Fig. 182 a.- Transformación topotáctica de los agregados oolíticos de goetita. SEM (x1250).

Fig. 182 b.- Detalle. SEM (x2500).

Fig. 183 a.- Erizamiento por reacción topotáctica de la goetita. SEM (x620).

Fig. 183 b.- Detalle. SEM (x2600).

Fig. 184 a.- Goetita erizada por reacción topotáctica. SEM (x1250).

Fig. 184 b.- Detalle. SEM (x9000).

Fig. 185 a.- Goetita laminar, celosía, acicular y oolítica. SEM (x600).

Fig. 185 b y c.- Detalle. SEM (x2500) y (x10000).

Fig. 186 a.- Goetita acicular y oolítica erizadas. SEM (x2600).

Fig. 186 b.- Detalle. SEM (x5000).

Fig. 187 a.- Goetita sobre cuarzo. SEM (x500).

Fig. 187 b y c y 188 a.- Transformación topotáctica de la goetita. SEM (x3000) en 187 b y c y (x230) en 188 a.

Fig. 138 b.- Detalle. SEM (x520).

Fig. 138 c.- Superficies de erizamiento en la goetita. SEM (x2500).

Fig. 138 d.- Detalle. SEM (x8000).

Figs. 139 a y b.- Transformación topotáctica en la goetita. SEM (x800).

Fig. 190 a.- Goetita erizada por reacción topotáctica. SEM (x1250).

Fig. 190 b.- Detalle. SEM (x10000).

Fig. 190 c, d y e.- Detalle de la goetita después de erizada. SEM (x800) , (x1800) y (x3800).

Fig. 191 a.- Cristales idiomórficos de cuarzo y silicoaluminato de potasio. SEM (x640).

Fig. 191 b.- Detalle de los cristales de cuarzo con irregularidades superficiales. SEM (x2500).

Fig. 191 c.- Análisis del cuarzo.

Fig. 192 a.- Cristales idiomórficos de cuarzo maclados y agregados laminares de silicoaluminato. SEM (x1250).

Fig. 192 b.- Análisis del cuarzo.

Fig. 193 a.- Agregados de cristales idiomórficos de cuarzo asociados con muskovita. SEM (x300).

Fig. 193 b.- Detalle. Textura fibroso-laminar de la muskovita. SEM (x1250).

Fig. 194 a.- Muskovita parcialmente mineralizada por cinabrio. SEM (x1250).

Fig. 194 b.- Detalle. SEM (x5000).

Fig. 194 c.- Análisis de la muskovita.

Fig. 195 a.- Aluminosilicato sobre cuarzo. SEM (x620).

Fig. 195 b.- Detalle. SEM (x5000).

Fig. 195 c.- Análisis del aluminosilicato.

Fig. 196 a.- Cristal idiomórfico de cuarzo asociado a aluminosilicatos. SEM (x1200).

Fig. 196 b.- Detalle. SEM (x2500).

Fig. 197 a.- Inclusión de rutilo intercristalino en cuarzo. SEM (x620).

Fig. 197 b.- Detalle, superficie de rotura en el rutilo. SEM (x5000).

Fig. 197 c.- Análisis del rutilo.

Fig. 198 a.- Mineralización por psilomelana en cuarzo. SEM (x1250).

Fig. 198 b.- Detalle. Morfología de los agregados de psilomelana. SEM (x5000).

Fig. 198 c.- Análisis de la psilomelana.

Fig. 199 a.- Agregados en placas de baritina. SEM (x320).

Fig. 199 b.- Detalle. SEM (x640).

Fig. 199 c.- Análisis de la baritina.

Fig. 200 a.- Baritina sobre el cuarzo. SEM (x160).

Fig. 200 b.- Macra de baritina. SEM (x1250).

Fig. 200 c.- Análisis de la baritina.

Fig. 201.- Macra de baritina. SEM (x1250).

Fig. 202 a.- Pirolusita sobre el cuarzo. Huellas en su superficie. SEM (x320).

Fig. 202 b.- Análisis de la pirolusita.

Fig. 203 a.- Pirolusita con huellas en su superficie, asociada a baritina maclada. SEM (x160).

Fig. 203 b.- Detalle. SEM (x350).

Fig. 203 c.- Detalle de una huella sobre pirolusita. SEM (x2000).

Fig. 204 a.- Cinabrio sobre pirolusita. SEM (x80).

Fig. 204 b.- Detalle. SEM (x320).

Fig. 205 a.- Cristales idiomórficos de cuarzo, después del ataque químico. SEM (x200).

Fig. 205 b.- Detalle. Agregados maclados de cuarzo. SEM (x300).

Fig. 206 y 207 a.- Cristales de cuarzo después de eliminado por ataque químico el cinabrio mineralizante. SEM (x300) y (x200).

Fig. 207 b.- Cavidades intercristalinas en el cuarzo, reveladas insistiendo en el ataque químico en la misma zona. SEM (x180).

Fig. 208 a.- Estructura de roca soporte después de la disolución parcial del cinabrio mineralizante. SEM (x200).

Fig. 208 b.- El cinabrio ha sido totalmente disuelto por el reactivo en la zona anteriormente reseñada. SEM (x200).

Fig. 209 a.- Cristales de cuarzo y goetita, inalterados después de la eliminación del cinabrio mineralizante por ataque químico. SEM (x550).

Fig. 209 b.- Estabilidad de la goetita frente al reactivo químico empleado para la disolución del cinabrio. SEM (x200).

Fig. 209 c.- Goetita no alterada por el ataque químico. Detalle. SEM (x3500).

Fig. 210 a.- Eliminación parcial del cinabrio por disolución. SEM (x80).

Fig. 210 b.- Detalle. SEM (x320).

Fig. 210 c.- Morfología que presenta el cinabrio, al progresar el ataque químico en la zona anteriormente reseñada. SEM (x300).

Fig. 210 d.- Estructura de la roca después de la disolución total del cinabrio. SEM (x320).

Fig. 210 e.- Goetita inalterada, sobre cuarzo. SEM (x1250).

Fig. 210 f.- Partículas de azufre elemental, producto de la oxidación de los iones S^{2-} en el ataque químico del cinabrio mineralizante. SEM (x2500).

Fig. 211 a.- Pirolusita en proceso de disolución. SEM (x320).

Fig. 211 b.- Detalle de una huella en la pirolusita, en proceso de disolución. SEM (x640).

Fig. 211 c.- Avance del ataque químico sobre el mineral pirolusita. SEM (x320).

Fig. 211 d.- Detalle (huella). SEM (x1250).

Fig. 211 e.- Cristales idiomórficos de cuarzo. SEM (x2500).

Fig. 212 a y b.- Estructuras puestas de manifiesto por disolución del cinabrio. SEM (x80).

- Fig. 213 a.- Agregados tabulares de baritina no alterados por el ataque químico. SEM (x320).
- Fig. 213 b.- Detalle. SEM (x640).
- Fig. 213 c.- Agregados de cristales de azufre elemental sobre baritina. SEM (x1250).
- Fig. 214 a.- Cristales idiomórficos de cuarzo y mineralización por cinabrio pulverulento, antes de ser tratada la muestra pirolíticamente. SEM (x320).
- Fig. 214 b.- Estructura resultante de la descomposición pirolítica en la misma zona. SEM (x290).
- Fig. 215 a.- Mineralización por cinabrio sobre la roca encajante. SEM (x320).
- Fig. 215 b.- Estructura después de la descomposición pirolítica en la misma zona. Aparición de detritus. SEM (x320).
- Fig. 216.- Análisis de la estructura alterada pirolíticamente.
- Fig. 217 a.- Cristales idiomórficos de cuarzo fragmentados. Detritus. SEM (x320).
- Fig. 217 b.- Cristal idiomórfico de cuarzo presentando rotura intracristalina por la acción térmica. SEM (x1250).
- Fig. 218 a.- Detritus y fisuras en el cuarzo. SEM (x160).
- Fig. 218 b.- Rotura intracristalina del cuarzo, por la acción térmica en el tratamiento de pirólisis. SEM (x640).
- Fig. 219 a.- Detritus de cuarzo y rotura intracristalina de los agregados idiomórficos en el proceso de pirolisis. SEM (x1250).

Fig. 219 b.- Detalle de la rotura intracristalina del cuarzo, por la acción térmica del proceso pirolítico. SEM (x5000).

Fig. 220 a.- Detritus de cuarzo sobre cristales idiomórficos y rotura intracristalina, por ataque pirolítico de muestras mineralizadas por cinabrio. SEM (x160).

Fig. 220 b.- Detalle. SEM (x5000).

Figs. 221 a, b, c y d.- Diagramas de Pourbaix.

Figs. 222 a, b, c y d.- Diagramas de Pourbaix.

Fig. 223.- Esquema de la técnica experimental para la realización de los ensayos de síntesis de ciclo prolongado.

Fig. 224.- Calibrado del horno.

Fig. 225.- Esquema de la técnica experimental para la realización de los ensayos de síntesis de ciclo rápido.

Fig. 226 a.- Montaje experimental.

Fig. 226 b.- Ampolla dispuesta para la realización de un ensayo de síntesis de ciclo rápido.

Fig. 227 a y b.- Situación del termopar de control de temperatura en una ampolla de vidrio pirex.

Fig. 228.- Gráfica correspondiente al calibrado de las ampollas en los ciclos de síntesis.

Fig. 229.- Ampolla de vidrio pirex, después de un ensayo de síntesis con control de temperatura.

Fig. 230 a.- Argilitas introducidas en los recintos de una ampolla mostrando una escasa mineralización de cinabrio por condensación. (x2).

Fig. 230 c.- Argilitas, azufre y mercurio. (x2).

Fig. 231 a y b.- Argilitas de reimpregnación, y azufre elemental sobre la pared interior de la ampolla, procedente de la descomposición térmica del SHg. (x2).

Fig. 232 a y b.- Argilitas mineralizadas por cinabrio, y mercurio. (x2).

Fig. 233 a y b.- Argilitas en el interior de los recintos de una ampolla mineralizadas por cinabrio. (x2).

Fig. 234 a y b.- Agregados de azufre y cinabrio depositados sobre las argilitas y sobre la pared interior del recinto de una ampolla. (x2).

Fig. 235.- Detalle del calderín. Azufre elemental sobre el cinabrio. (x2).

Fig. 236.- Depósito de cinabrio pulverulento obtenido por condensación de vapor de SHg sobre cuarzo. SEM (x4800).

Fig. 237 a.- Mineralización parcial por cinabrio sobre un agregado de cristales idiomórficos de cuarzo, obtenida por reimpregnación. SEM (x3200).

Fig. 237 b.- Detalle a mayores aumentos del agregado de microcristales de cinabrio. SEM (x1200).

Fig. 238 a.- Porcelana porosa mineralizada con cinabrio: SEM (x22).

Fig. 238 b.- Detalle. SEM (x200).

Fig. 238 c.- Detalle de la estructura policristalina de los agregados masivos de cinabrio. SEM (x780).

Fig. 238 d.- Detalle. SEM (x2000).

Fig. 239 a.- Argilita mineralizada por azufre elemental procedente de la descomposición pirolítica del SHg. SEM (x24).

Fig. 239 b.- Cristales idiomórficos de azufre. SEM (x200).

Fig. 239 c.- Cristal maclado de azufre elemental. SEM (x220).

Fig. 239 d.- Cristales idiomórficos de azufre sobre la argilita de reimpregnación. SEM (x320).

Fig. 239 e.- Falta de coherencia entre el cuarzo y el azufre condensado. SEM (x660).

Fig. 239 f.- Cristal poliédrico de azufre sobre la argilita de reimpregnación. SEM (x130).

Fig. 240 a.- Depósito parcial de SHg pulverulento. SEM (x1200).

Fig. 240 b.- Detalle de la morfología poliédrica de los microcristales de cinabrio obtenidos por condensación. SEM (x1000).

Fig. 241 a.- Mineralización de cinabrio de estructura deleznable, sobre el cuarzo. SEM (x1800).

Fig. 241 b.- Aspecto pulverulento del SHg condensado. SEM (x5400).

Fig. 242 a.- Mineralización por SHg obtenida por condensación directa desde estado vapor. SEM (x5400).

Fig. 242 b.- Forma pulverulenta de los agregados de microcristales poliédricos de cinabrio obtenidos por condensación. SEM (x1200).

Fig. 243 a.- Depósito de cinabrio obtenido por condensación del vapor sobre la roca. SEM (x4000).

- Fig. 243 b.- Agregados de microcristales de cinabrio. Detalle de la fig. anterior. SEM (x1100).
- Fig. 244.- Mineralización parcial del cuarzo, por condensación de cinabrio. SEM (x4800).
- Fig. 245 a.- Mineralización por cinabrio obtenida por condensación. SEM (x2600).
- Fig. 245 b.- Detalle de los agregados de microcristales de cinabrio. SEM (x18000).
- Fig. 245 d.- Detalle de la estructura deleznable del agregado de cinabrio obtenido por condensación. SEM (x16000).
- Fig. 245 e.- Agregados de cristalitos poliédricos de cinabrio, mostrando su aspecto pulverulento y deleznable. SEM (x22000).
- Fig. 246 a.- Cristal idiomórfico de cuarzo reimpregnado por cinabrio. SEM (x1200).
- Fig. 246 b.- Detalle del aspecto deleznable y pulverulento del depósito de cinabrio. SEM (x11000).
- Fig. 247 a.- Cuarzo mineralizado por reimpregnación. SEM (x650).
- Fig. 247 b.- Detalle. SEM (x2200).
- Fig. 247 c.- Detalle de los agregados de S_{Hg} remineralizantes. SEM (x10000).
- Fig. 248 a.- Aspecto deleznable de la mineralización de S_{Hg} por condensación desde su vapor. SEM (x2400).
- Fig. 248 b.- Detalle de la forma pulverulenta del cinabrio. SEM (x6000).

- Fig. 249 a.- Masa de cinabrio compacto. SEM (x60).
- Fig. 249 b.- Detalle de la superficie policristalina del cinabrio. SEM (x1000).
- Fig. 249 c.- Detalle. SEM (x2400).
- Fig. 250 a.- Cinabrio masivo obtenido por condensación. SEM (x78).
- Fig. 250 b.- Detalle de cinabrio poroso. SEM (x540).
- Fig. 250 c.- Detalle de una de las superficies de la masa de cinabrio masivo. SEM (x480).
- Fig. 250 d.- Porosidad de los agregados policristalinos de cinabrio, y ángulos de contacto entre cristales. SEM (x2600).
- Fig. 251 a.- Cinabrio masivo sobre argilita. SEM (x150).
- Fig. 251 b.- Detalle superficial del agregado policristalino de cinabrio. SEM (x2400).
- Fig. 251 c.- Falta de cohesión entre el cinabrio y el cuarzo. SEM (x720).
- Fig. 252 a.- Cinabrio masivo sobre el cuarzo. SEM (x180).
- Fig. 252 b.- Detalle estructura fibrosa del cinabrio obtenido por condensación. SEM (x1200).
- Fig. 253.- Cristal de cinabrio, mostrando la estructura fibroso-laminar característica. SEM (x3200).
- Fig. 254.- Cinabrio sobre el cuarzo, mineralización obtenida por reimpregnación. SEM (x2600).
- Fig. 255.- Detalle de la forma pulverulenta del cinabrio de reimpregnación. SEM (x5400).

Fig. 256 a.- Mineralización parcial de cinabrio sobre cuarzo.
SEM (x720).

Fig. 256 b.- Detalle del agregado pulverulento de cinabrio. SEM
(x11000).

Fig. 257 a.- Mineralización por cinabrio pulverulento sobre cuarzo. (x720).

Fig. 257 b.- Detalle de los agregados poliédricos de cinabrio, obtenidos por condensación. SEM (x10000).

Figs. 258, 259, 260 y 261.- Argilitas mineralizadas por condensación de SHg. (x2).

Fig. 262.- Coloración del cinabrio obtenido por condensación. (x10).

Fig. 263.- SHg (rojo), obtenido por condensación desde su estado vapor. (x40).

Fig. 264.- Recinto de una ampolla mostrando la mineralización por cinabrio sobre las argilitas de reimpregnación. (x2).

Fig. 265.- Argilitas remineralizadas, en el soporte del SEM. (x1).

Fig. 266.- Argilitas remineralizadas, mostrando el depósito de cinabrio. (x1).

Fig. 267.- SHg masivo, obtenido por condensación, mostrando la descohesión de sus granos. SEM (x1200).

Fig. 268.- Crecimiento granular de SHg masivo obtenido por condensación de su vapor. SEM (x1200).

Fig. 269 a.- Crecimiento columnar de los agregados de cinabrio.
SEM (x130).

Fig. 269 b.- Detalle. SEM (x360).

Fig. 270.- Estructura fibroso-laminar del SHg condensado. SEM(x3200).

Fig. 271 a.- Crecimiento dendrítico en SHg obtenido por condensación de su vapor. SEM (x800).

Fig. 271 b.- Detalle. SEM (x1300).

Fig. 272 a.- Agregado granular de cinabrio mostrando estructura dendrítica en su crecimiento. SEM (x650).

Fig. 272 b.- Detalle. SEM (x2000).

Fig. 272 c.- Detalle de la superficie de crecimiento de los cristales de cinabrio. SEM (x9000).

Fig. 273 a.- Crecimiento del depósito de SHg. SEM (x160).

Fig. 273 b.- Detalle. SEM (x270).

Fig. 274.- Detalle del crecimiento de SHg (brazos dendríticos). SEM (x550).

Fig. 275 a.- Forma de racimo en el depósito del SHg obtenido por condensación. SEM (x54).

Fig. 275 b.- Detalle. SEM (x120).

Fig. 275 c.- Morfología del SHg a mayores aumentos. SEM (x860).

Fig. 276 a.- Formas oolíticas del cinabrio obtenido por condensación. SEM (x300).

Fig. 276 b.- Detalle. SEM (x3600).

Fig. 277 a.- Cristales de cinabrio oolítico en proceso de crecimiento. SEM (x150).

Fig. 277 b.- Detalle. SEM (x1200).

- Fig. 278 a.- Crecimiento de los agregados oolíticos de cinabrio, obtenido por condensación. SEM (x660).
- Fig. 278 b.- Detalle. SEM (x1500).
- Fig. 279 a.- Formas oolíticas del depósito masivo de SHg, obtenido por condensación. SEM (x130).
- Fig. 279 b.- Detalle de los agregados poliédricos a mayores aumentos. SEM (x10000).
- Fig. 280 a.- Mineralización diseminada de cinabrio sobre cristales de cuarzo. SEM (x660).
- Fig. 280 b.- Detalle de los agregados de cristales poliédricos de cinabrio que forman la mineralización. SEM (x13000).
- Fig. 281 a.- Cristales de cinabrio diseminados sobre el cuarzo. SEM (x540).
- Fig. 281 b.- Aspecto del depósito de cinabrio a mayores aumentos. SEM (x11000).
- Fig. 282 a.- Cristales idiomórficos de cuarzo, parcialmente mineralizados por cinabrio obtenido por condensación de su vapor. SEM (x440).
- Figs. 282 b y c.- Detalle de la morfología pulverulenta de los agregados de cristales poliédricos de cinabrio. SEM (x16000).
- Fig. 283 a.- Mineralización parcial de los cristales de cuarzo por condensación del SHg. SEM (x600).
- Fig. 283 b.- Detalle de los agregados de microcristales en el condensado. SEM (x22000).

- Fig. 284 a.- Cristales de cuarzo parcialmente mineralizados por reimpregnación con cinabrio. SEM (x780).
- Fig. 284 b.- Falta de coherencia entre el cinabrio depositado y el cuarzo soporte. SEM (x12000).
- Fig. 285 a.- Cinabrio obtenido por condensación, mineralizando parcialmente cristales idiomórficos de cuarzo. SEM (x1200).
- Fig. 285 b.- Detalle de la falta de cohesión entre el depósito de SHg y el cristal de cuarzo soporte. SEM (x10000).
- Fig. 286.- Mineralización parcial por cinabrio de agregados de cristales idiomórficos de cuarzo. SEM (x780).
- Fig. 287 a.- Depósito de cinabrio pulverulento. SEM (x1200).
- Fig. 287 b.- Detalle. SEM (x4000).
- Fig. 288 a.- Depósito de cinabrio pulverulento sobre el cuarzo. SEM (x1100).
- Fig. 288 b.- Detalle del depósito obtenido por condensación. SEM (x8600).
- Fig. 289 a.- Cinabrio natural. Morfología fibrosa. SEM (x320).
- Fig. 289 b.- Detalle. SEM (x6000).
- Fig. 289 c.- Análisis del cinabrio natural.
- Fig. 290 a.- Estructura fibrosa del cinabrio natural. SEM (x2500).
- Fig. 290 b.- Detalle. SEM (x6000).
- Fig. 290 c.- Análisis del cinabrio natural.
- Fig. 291 a.- Estructura fibrosa del cinabrio obtenido por condensación. SEM (x940).

- Fig. 291 b.- Detalle. SEM (x12000).
- Fig. 292 a.- Estructura fibrosa del cinabrio obtenido por condensación. SEM (x650).
- Fig. 292 b.- Detalle. SEM (x6500).
- Fig. 293 a.- Depósito parcial de SHg obtenido por condensación sobre cuarzo. SEM (x1800).
- Fig. 293 b.- Detalle de la forma pulverulenta. SEM (x6000).
- Fig. 294 a.- Cristales de cuarzo remineralizados por cinabrio. SEM (x390).
- Fig. 294 b.- Detalle del recubrimiento de SHg sobre el cuarzo. SEM (x5000).
- Fig. 295 a.- Mineralización parcial por SHg sobre cuarzo. SEM (x390).
- Fig. 295 b.- Detalle del cinabrio. SEM (x3600).
- Fig. 296 a.- Cristales idiomórficos de cuarzo levemente mineralizados por cinabrio. SEM (x180).
- Fig. 296 b.- Detalle de los agregados de cinabrio en forma de rosa, sobre el cuarzo. SEM (x4400).
- Fig. 297 a.- Agregado compacto de cristales de cinabrio mineralizando parcialmente el cuarzo. SEM (x1500).
- Fig. 297 b.- Detalle. SEM (x5400).
- Fig. 298 a.- Agregados de cristales idiomórficos de cinabrio obtenidos por condensación sobre el cuarzo. SEM (x540).
- Fig. 298 b.- Detalle de un agregado de cristales poliédricos de cinabrio. SEM (x2000).

Fig. 299 a.- Agregados de cristales poliédricos de cinabrio sobre cuarzo. SEM (x600).

Fig. 299 b.- Detalle de un agregado de cinabrio, obtenido por condensación. SEM (x3600).

Fig. 300 a.- Depósito de cinabrio obtenido por condensación sobre cuarzo. SEM (x1500).

Fig. 300 b.- Detalle de los agregados de cinabrio. SEM (x9400).

Fig. 301.- Depósito pulverulento de cinabrio sobre la argilita de reimpregnación. SEM (x3600).

